

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

W. SCHUMACHER

Ingénieur-chimiste I. C. S.

1^{re} THÈSE. — Étude de la propagation des réactions dans les substances explosives (en particulier dans le vide de la trompe à mercure.)

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le mars 1935, devant la Commission d'examen

5 AVRIL 1935

Président : M. PASCAL.

Examineurs : { M. HACKSPILL.
M. RIBAUD.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1935

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

W. SCHUMACHER

Ingénieur-chimiste I. C. S.

1^{re} THÈSE. — Étude de la propagation des réactions dans les substances explosives (en particulier dans le vide de la trompe à mercure.)

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le mars 1935, devant la Commission d'examen

Président : M. PASCAL.

Examineurs : { M. HACKSPILL.
 { M. RIBAUD.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.	LESPIKAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . . T	Chimie biologique.	A. DEBIERNE . . .	Radioactivité.
M. CAULLERY . . . T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DUFOUR . . . T	Physique (P. C. B.).
G. URBAIN T	Chimie générale.	L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.
Emile BOREL . . . T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND T	Botanique (P. C. B.)
Jean PERRIN . . . T	Chimie physique.	M. JAVILLIER . . .	Chimie biologique.
H. ABRAHAM . . . T	Physique.	L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.
E. CARTAN T	Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY . . .	Zoologie.
M. MOLLIARD . . . T	Physiologie végétale.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE . . . T	Physiologie générale.	Henri VILLAT . . . T	Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Ch. JACOB T	Géologie.
A. COTTON T	Recherches Physique.	P. PASCAL T	Chimie minérale.
J. DRACH T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	M. FRÉCHET . . . T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY . . T	Enseignement de Physique.	E. ESCLANGON . . T	Astronomie.
Charles PÉREZ . . T	Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS T	Chimie organique.
Léon BERTRAND . T	Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.
N T	Théories chimiques.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER . . .	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD T	Biologie expérimentale.	De BROGLIE T	Théories physiques.
M. GUICHARD . . .	Chimie minérale.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
Paul MONTEL . . . T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. JOB	Chimie générale.
P. WINTREBERT . T	Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM . T	Botanique.	PRENANT	Zoologie.
O. DUBOSCQ . . . T	Biologie maritime.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA T	Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN T	Minéralogie.	COMBES	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . .	Pétrographie.	GARNIER	Calcul différentiel.
H. BÉNARD T	Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRÈS	Mécanique des fluides.
A. DENJOY T	Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD T	Géographie physique et géologie dynamique	LAUGIER	Physiologie générale.
Eugène BLOCH . . T	Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique
G. BRUHAT	Physique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS	Physique.	G. RIBAUD T	Hautes températures.
		CHAZY T	Mécanique rationnelle.
		GAULT	Chimie (P. C. B.)
		CROZE	Physique.
		DUPONT T	Théories chimiques.
		LANQUINE	Géologie.
		VALIRON	Mathématiques générales.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

M. L. HACKSPILL

Professeur à la Sorbonne

Hommage respectueux.

A M. H. MURAOUR

Hommage de profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Étude de la propagation des réactions dans les substances explosives (en particulier dans le vide de la trompe à mercure)

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que la vitesse de combustion des poudres dépend de la pression et que, pour la poudre noire, la propagation ne s'effectue pas dans le vide. On sait de même que, dans le vide, la combustion du fulminate de mercure en poudre ne se propage pas, et c'est sur cette observation qu'est basé l'emploi des étuves à vide pour le séchage industriel de cet explosif. Les auteurs semblent d'ailleurs admettre que cette action du vide est générale pour tous les explosifs ; c'est ainsi que ESCALES et STETTBACHER s'expriment dans leur traité : *Initial Explosivstoffe* [1] : « Dieser explosionsvermindernde Einfluss des luftverdünnten Raumes auf alle Arten von Explosivstoffen ist nicht schwierig zu erklären »... ; d'autre part FRIEDRICH WACHTER [2] indique que l'acétylure de cuivre ne fait pas d'effet dans le vide. Si certains auteurs ont admis que l'azoture de plomb peut détoner dans le vide, BURLLOT [3] est arrivé à la conclusion inverse et a même admis que pour tous les explosifs il existe une pression limite au-dessous de laquelle, pour une certaine énergie apportée à l'explosif, il n'y a pas propagation.

Nous avons jugé utile d'entreprendre une étude systématique de l'action du vide sur la propagation de la réaction explosive pour la raison suivante : on sait que les explosifs peuvent être classés en deux groupes : les explosifs d'amorçage, qui, par inflammation à l'air libre ou sous des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique, détonent avec effets brisants, et les explosifs ordinaires qui par inflammation brûlent

(1) Les nombres entre crochets renvoient à l'index bibliographique, placé à la fin du mémoire.

à l'air libre et même sous des pressions supérieures à 2.000 kilos par cm^2 , sans détoner. Dans différentes notes [4] MURAOUR a fait remarquer que, ni la comparaison des caractéristiques classiques (température d'explosion, volume gazeux et quantités de chaleur dégagés, chaleur de formation, etc...) ni la comparaison des formules de constitution, ne permettent de comprendre la différence qui existe entre les deux catégories d'explosifs. Il a formulé l'hypothèse que cette divergence devait être attribuée à une différence dans le mode de transmission de l'énergie d'activation. Dans le cas des explosifs non détonants (poudres colloïdales, acide picrique, trinitrotoluène, etc...) cette énergie serait transmise par l'intermédiaire du choc des molécules des gaz chauds dégagés, la vitesse de combustion étant alors, tout au moins en première approximation, proportionnelle à la pression. Dans le cas des explosifs d'amorçage l'énergie d'activation serait par contre transmise directement de la molécule en décomposition à la molécule voisine, non encore décomposée, à travers la masse du solide, par une sorte d'induction moléculaire, la vitesse de propagation de la réaction explosive pouvant alors, même à faible pression, devenir considérable.

La théorie formulée implique cette conséquence que la décomposition ne doit pas se propager dans le vide pour les explosifs de la seconde catégorie (non détonants), la propagation étant au contraire possible pour les explosifs d'amorçage. C'est cette conclusion que nous avons voulu soumettre au contrôle de l'expérience.

Le présent travail a été effectué au laboratoire du professeur L. HACKSPILL. Qu'il nous soit permis de rendre ici hommage à M. HACKSPILL dont les conseils et les encouragements nous ont été si précieux.

Nous tenons à exprimer à M. H. MURAOUR tous nos remerciements pour l'intérêt qu'il n'a cessé d'apporter à nos recherches et pour la bienveillance avec laquelle il nous en a à maintes reprises facilité l'exécution.

Une partie de cette étude a été subventionnée par le Comité Scientifique des poudres et explosifs. Nous tenons à remercier vivement son président M. J. URBAIN, membre de l'Institut.

PREMIÈRE PARTIE

LA DÉCOMPOSITION EXPLOSIVE DANS LE VIDE

A. — Dispositif expérimental.

Pour suivre à l'œil les phénomènes qui accompagnent la détonation ou la combustion des substances explosives dans le vide, nous avons exécuté les essais sous une cloche en verre épais d'un volume de dix litres environ. La cloche repose sur une plaque de verre de forte épaisseur percée de deux trous par lesquels passent les fils conducteurs de l'électricité. L'étanchéité est assurée par un joint à la pisséine, supportant le vide le plus poussé. La mise de feu est réalisée par un dispositif électrique comprenant un involteur, un réostat et un fil de nichrome porté au rouge vif par le courant électrique. Suivant l'apport de chaleur nécessaire nous avons pris des fils de nichrome d'un diamètre variant entre 0,05 et 0,42 mm.

Pour provoquer la décomposition des substances explosives nous avons adopté deux modes de chauffage :

Dans un premier mode, qui réalise l'inflammation en un point de la masse explosive, nous avons utilisé un fil recourbé en forme de V. L'inflammation instantanée est provoquée par un courant d'intensité convenable amenant la fusion du fil de faible diamètre.

Un deuxième mode, destiné à provoquer la surchauffe brusque de la substance explosive, est réalisé par un enroulement en spirales d'un fil de nichrome de 0,43 mm. de diamètre, placé sous la lame supportant l'explosif. Dans le circuit électrique l'interposition d'un réostat réglable nous permet de porter très rapidement au rouge vif les spirales chauffantes.

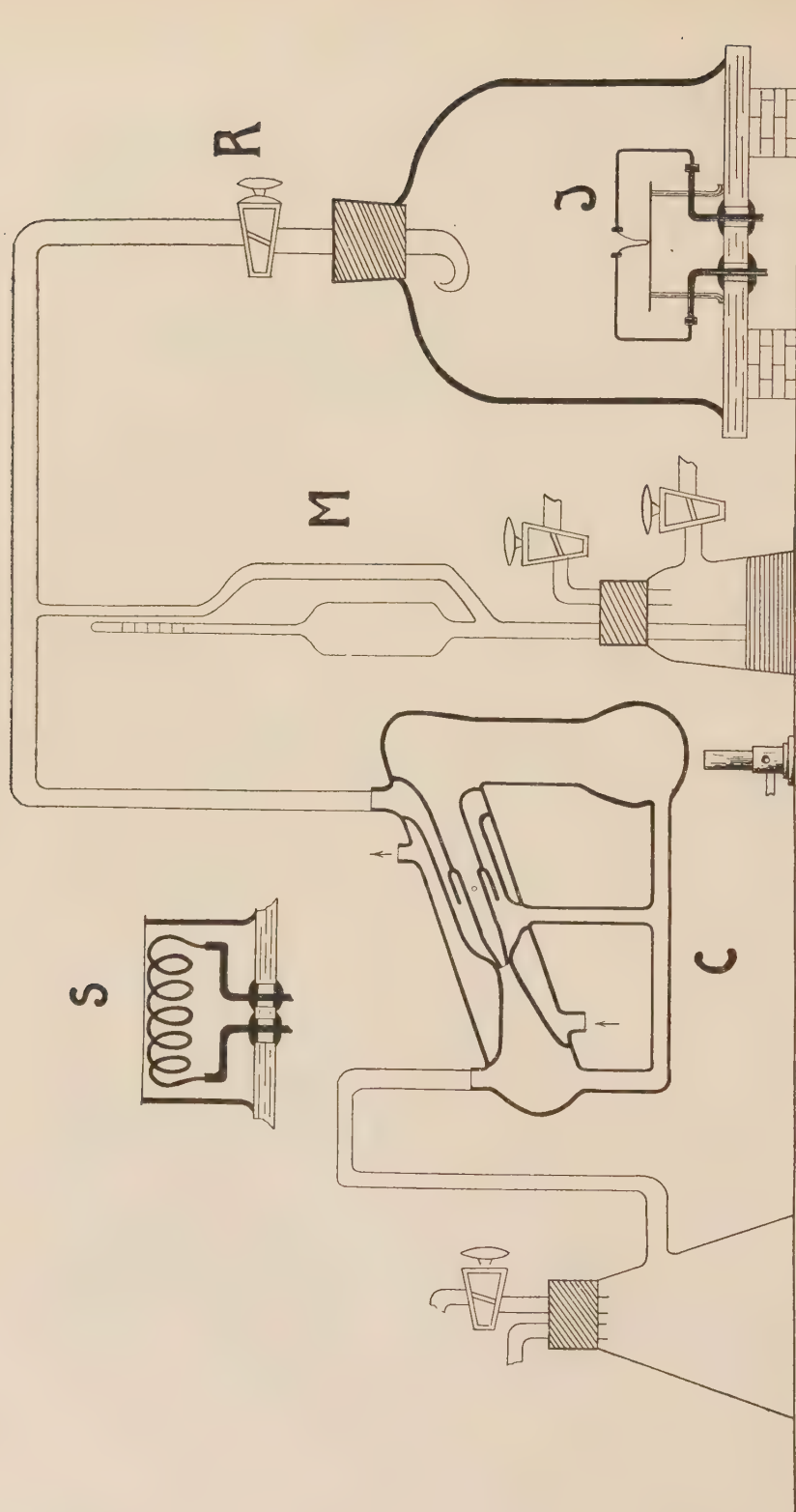


FIGURE 1

C = pompe à condensation, M = jauge Mac-Leads, R = robinet, I = dispositif d'allumage pour l'inflammation
 S = dispositif d'allumage pour la surchauffe brusque.

La substance à étudier est disposée soit en traînée, soit en tas sur une lame d'acier de 0,13 mm. d'épaisseur, placée elle-même sur un support stable en forme de trépied. La cloche à vide est reliée à la canalisation du vide comprenant d'une part une pompe à huile (type Cenco-Hyvac) et une pompe à condensation à double étage (type Dunoyer) et d'autre part une jauge Mac-Lead. Les différentes parties de l'installation sont soudées entre elles pour éviter toutes fuites. La figure 1 reproduit les détails du montage. Le robinet R sert à isoler la cloche à vide du reste de la canalisation, empêchant ainsi toute rentrée des gaz et des vapeurs dégagés par l'explosion des substances étudiées.

B. — Étude expérimentale.

Nous avons opéré sur les corps suivants :

1. l'azoture de plomb ;
2. le fulminate de mercure ;
3. le fulminate d'argent ;
4. le perchlorate de diazométanitriline ;
5. le trinitrorésorcinate de plomb ;
6. l'hexaméthylène peroxydediamine ;
7. le peroxyde de tricycloacétone ;
8. le picrate basique de plomb ;
9. l'iodure d'azote ;
10. l'acétylure d'argent ;
11. le fulminate de sodium ;
12. l'hexogène ;
13. l'acide picrique ;
14. le trinitrotoluène ;
15. le coton poudre comprimé.

1° L'AZOTURE DE PLOMB PbN^6 .

Nous avons utilisé un produit industriel ; ce produit, de couleur jaune-blanchâtre, se présente sous forme de cristaux très fins.

I. — Inflammation par fil rouge.

a) EXPÉRIENCES A L'AIR LIBRE.

On sait que l'azoture de plomb est particulièrement difficile à enflammer. Cette difficulté d'inflammation a même été longtemps un obstacle à l'utilisation de l'azoture pour le chargement des détonateurs. Ce n'est qu'en comprimant au-dessus de l'azoture une faible quantité de trinitrorésorcinate de plomb, facilement inflammable, qu'on a pu remédier à ce défaut. Cette difficulté d'inflammation peut être mise nettement en évidence par les expériences suivantes :

Un poids de 0 gr. 04 d'azoture de plomb est disposé en tas sur la lame de métal et enflammé au moyen d'un fil de platine de 0,025 mm. de diamètre, porté au rouge par un courant d'une ampère sous 45 volts. La durée jusqu'à la fusion du fil était une fraction de seconde. L'explosif a été partiellement décomposé, la décomposition étant localisée à l'endroit où le fil a été fondu.

Dans un deuxième essai, où nous avons doublé la quantité d'azoture de plomb (0 gr. 08), l'inflammation a été provoquée par un courant de même intensité sous même voltage que précédemment ; il y a encore eu décomposition partielle, localisée autour du fil fondu. Le temps écoulé jusqu'à la fusion du fil a été encore de l'ordre d'une fraction de seconde.

Un troisième essai portant sur 0 gr. 1 d'azoture de plomb, l'inflammation par un fil de 0,05 mm. de diamètre sous un courant de 1,5 ampères et 45 volts, aboutit à une décomposition locale avec noircissement de l'azoture au contact du fil de platine fondu.

Comme ce mode d'inflammation nous a paru insuffisant pour déclencher la détonation de l'azoture de plomb, nous avons eu recours à l'étincelle de haute fréquence, que nous avons fait jaillir au-dessus d'une trainée de l'explosif. A cet effet, quelques milligrammes d'azoture de plomb sont placés sur une lame métallique de 0,13 mm. d'épaisseur, mise à la terre. Au-dessus de l'explosif nous avons disposé à une distance de 1 à 2 mm. un fil de cuivre relié à une source d'électricité à haute fré-

quence. Dans nos expériences cette source était un générateur donnant dans l'air une étincelle de 20 mm. de longueur.

Dans un premier essai nous avons utilisé 0,03 d'azoture de plomb étendu en couche très mince. En faisant jaillir l'étincelle l'azoture noircit légèrement sans détoner. En prolongeant l'action de l'étincelle pendant deux minutes, l'explosif noircit davantage, la substance est en partie chassée et il se forme de véritables petits cratères.

Un deuxième essai portant sur une quantité de 0,06 d'azoture de plomb disposé en traînée, donne lieu immédiatement à une détonation avec effet mécanique. La lame métallique de 0,13 mm. d'épaisseur servant de support a été coupée nettement et les fragments ont été projetés à plusieurs mètres du foyer de l'explosion. L'étincelle, dirigée sur l'une des extrémités de la traînée de l'azoture, a provoqué la détonation de toute la masse de l'explosif.

Donc sous l'action de l'étincelle on observe une détonation avec percement de la lame d'acier, mais parfois simplement une décomposition partielle. Dans tous les essais avec décomposition incomplète il s'est formé au milieu de l'azoture un petit cratère noir foncé. Examiné au microscope, ce cratère montre des grains entièrement noirs et opaques, d'autres grains sont brunâtres et translucides. Dans ceux-ci on distingue des petits noyaux de teinte plus foncée. Cet aspect est bien caractéristique et est celui d'un début de décomposition thermique. Le même phénomène peut être observé en portant l'azoture à une température un peu inférieure à sa température de déflagration. La chaleur dégagée, insuffisante pour provoquer la détonation de l'azoture, a été cependant suffisante pour amener la décomposition lente et partielle de celui-ci. Le dégagement d'azote, consécutif à la décomposition, a d'ailleurs eu pour effet d'éloigner les grains d'azoture de la source de chaleur, d'où la forme en cratère observée.

b) EXPÉRIENCES DANS LE VIDE.

Un poids de 0 gr. 04 d'azoture de plomb est disposé en traînée sur une lame d'acier. Le vide étant de l'ordre de $1/100$ de millimètre, l'inflammation au moyen d'un fil de platine de 0,07 mm.

de diamètre, porté au rouge par un courant de 1,5 ampères sous 45 volts, a provoqué une décomposition lente de l'explosif. L'azote dégagé repousse les grains et il se forme un petit cratère. Comme précédemment l'examen microscopique montre sur les flancs du cratère de fines gouttelettes de plomb métallique.

Une seconde expérience a été exécutée non plus avec de l'azoture industriel mais avec de l'azoture préparé au laboratoire. Dans ce dernier cas on a observé une détonation franche.

Un autre essai utilisant 0 gr. 08 d'azoture sous forme de trainée, inflammation a une extrémité par un fil de nichrome de 0,32 mm. de diamètre, porté au rouge vif au moyen d'un courant de 12 ampères sous 85 volts, a donné lieu à une détonation après une durée de 5 secondes de chauffage. L'effet mécanique résultant de la détonation a provoqué le percement de la lame d'acier. Les parois de la cloche étaient recouvertes d'une fine couche noirâtre de plomb métallique. Vide de l'ordre de $\frac{1}{100}$ de millimètre. (Voir la planche des photographies n° 1. Dimensions de la coupure de la lame métallique : 50 mm. de long sur 30 mm. de large.)

Dans un quatrième essai nous avons disposé 0 gr. 1 d'azoture de plomb en trainée de 10 mm. de longueur, de 25 mm. de largeur et 1 mm. de hauteur. Le vide était de $\frac{1}{1000}$ de millimètre. Inflammation à une extrémité de la trainée au moyen d'un fil de nichrome de 0,32 mm. de diamètre, porté au rouge vif par un courant de 15 ampères sous 85 volts, l'azoture a détoné avec effet mécanique remarquable : Coupure en quatre de la lame d'acier. Une fine poussière de plomb métallique garnissait les parois de cloche à vide. Dimensions de la lame perforée : 50 mm. de long sur 30 mm. de large.

Ainsi, si on a soin de provoquer une surchauffe brusque, l'azoture de plomb détone toujours, même dans le vide de $\frac{1}{1000}$ de millimètre et même si on n'opère que sur quelques cristaux de l'explosif.

II. — Surchauffe brusque.

a) EXPÉRIENCES A L'AIR LIBRE.

La substance est placée sur une lame d'acier de 0,13 mm. d'épaisseur supportée elle-même par l'intermédiaire de plaquettes en mica de faible épaisseur par un enroulement de fil de nichrome de 0,43 mm. de diamètre. Intensité du courant de chauffe : 12 ampères sous 85 volts.

Premier essai. — Poids d'azoture de plomb : 0 gr. 004, durée de chauffage : 10 secondes, détonation avec effet mécanique : légère empreinte sur la lame.

Deuxième essai. — Poids d'azoture de plomb : 0 gr. 008, durée de chauffage : 10 secondes, détonation avec effet mécanique : empreinte sur la lame.

Troisième essai. — Poids de l'azoture de plomb : 0 gr. 010, durée de chauffage : 10 secondes, détonation avec effet mécanique accentué : la lame est percée d'un trou de 4 mm. de diamètre. •

Quatrième essai. — Poids de l'azoture de plomb : 0 gr. 020, durée de chauffage : 10 secondes, détonation avec effet mécanique plus accentué : lame percée d'un trou de 8 mm. de diamètre.

Dans tous les essais utilisant les quantités d'explosif variant entre 0 gr. 004 et 0 gr. 020 il y a eu détonation avec effet mécanique. Même si on n'opère que sur quelques grains de l'explosif surchauffé brusquement, ceux-ci détonent avec un bruit sec laissant une légère empreinte sur la plaque d'acier. Il s'en suit que l'azoture de plomb détone toujours par surchauffe brusque à l'air libre.

b) EXPÉRIENCES DANS LE VIDE.

Nous avons utilisé le même dispositif de chauffage que celui employé pour la détonation à l'air libre. Le vide dans tous les essais était de 1/1000 de millimètre.

Premier essai. — Poids de l'azoture de plomb : 0 gr. 012, durée de chauffage : 10 secondes, détonation suivie d'un effet mécanique : légère déformation de la lame d'acier.

Deuxième essai. — Poids de l'azoture de plomb : 0 gr. 025, durée de chauffage : 10 secondes, détonation avec effet mécanique notable, lame percée d'un trou de 10 mm. de diamètre.

Troisième essai. — Poids d'azoture de plomb : 0 gr. 032, durée de chauffage : 10 secondes, détonation avec effet mécanique remarquable : lame crevassée et percée d'un trou de 15 mm. de diamètre.

Quatrième essai. — Poids de l'azoture de plomb : 0 gr. 080, durée de chauffage : 4 secondes (courant de chauffe de 12 ampères sous 120 volts), détonation avec coupure de la lame d'acier.

La spirale chauffante qui se trouvait sous la lame a été déformée dans les trois premières expériences et coupée dans la quatrième. Dans toutes les expériences la détonation est accompagnée d'une légère lueur bleuâtre, caractéristique de la décomposition explosive de l'azoture de plomb.

Nous avons cherché à comparer les effets mécaniques obtenus dans l'air et dans le vide. Pour cela nous avons disposé deux quantités égales de cet explosif (0 gr. 07) sur un même bloc de paraffine ayant les dimensions suivantes : 100 mm. de long, 60 mm. de large et 30 mm. d'épaisseur. Nous avons fait détoner le premier tas d'explosif à l'air libre, le second dans un vide de 1/1000 de millimètre. L'excavation produite par la détonation à l'air libre avait 20 mm. de diamètre, il s'est formé un bourrelet et l'intérieur est tapissé de fines gouttelettes de plomb métallique. De plus le bloc de paraffine a été crevassé sur toute sa profondeur. Pour la détonation dans le vide l'excavation est de 19 mm. de diamètre, les bords sont de même soulevés en forme de bourrelet et la cavité est parsemée de fines gouttelettes de plomb métallique ; cependant le bloc de paraffine ne présente aucune fêlure.

Une seconde expérience a été exécutée dans les conditions suivantes :

Chauffage par inflammation au moyen d'un fil de nichrome de 0,43 mm. de diamètre. Courant d'une intensité de 12 ampères sous 85 volts. Durée jusqu'à la détonation de l'ordre d'une fraction de seconde. Le fil plié en forme de V est placé symétriquement au centre de l'explosif.

Cet essai portant sur 0 gr. 050 d'azoture de plomb a donné les résultats suivants :

Essai à l'air libre : excavation de 19 mm. de diamètre.

Essai dans le vide de 1/1000 de millimètre : excavation de 17 mm. de diamètre (voir planche I des photographies n° 2).

Ce mode opératoire, bien que n'étant pas d'une grande précision, montre cependant que, contrairement aux affirmations de beaucoup d'auteurs, les effets brisants observés dans le vide sont très voisins de ceux observés à l'air libre.

Dans une note (3) publiée par BURLOT sur l'aptitude à la destruction des explosifs par inflammation dans le vide, l'auteur a énoncé la règle suivante : « Au-dessus d'une certaine pression limite, la destruction massive des poudres ou des explosifs ne peut être amorcée par contact avec une flamme, ou un corps incandescent, si ce contact est de courte durée ». D'après cet auteur, au-dessous d'une pression limite de 1/50 de millimètre l'azoture de plomb se décompose thermiquement sans détoner.

Nos résultats semblent être en désaccord avec ceux obtenus par BURLOT. En réalité la différence provient de ce que BURLOT a opéré sur un azoture industriel, qui avait déjà dû subir un début d'altération. En opérant sur de l'azoture pur on observe régulièrement la détonation, quel que soit le vide utilisé.

2° FULMINATE DE MERCURE

Voici les phénomènes observés : (Voir note aux C. R. [5]).

I. — Inflammation par le fil rougi.

a) EXPÉRIENCES A L'AIR LIBRE.

Dans une série d'expériences nous avons pris des quantités croissantes de fulminate (0 gr. 03 jusqu'à 0 gr. 20). Chaque essai

donnait lieu à une combustion vive se propageant dans toute la masse de l'explosif sans produire d'effet mécanique.

Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par LAFFITTE et PATRY. La combustion ne se transforme en détonation que si on opère sur une grande quantité de fulminate.

b) EXPÉRIENCES DANS LE VIDE.

Une trainée de 0 gr. 15 de substance est disposée sur une lame d'acier de 0,13 mm. d'épaisseur. Il y a décomposition lente et partielle, localisée autour du fil rougi. Le fulminate de mercure non décomposé est rejeté en tous sens en formant un cercle ayant pour centre le fil chauffé. Le vide était de l'ordre de $1/100$ de millimètre de mercure.

II. — Surchauffe brusque.

La surchauffe aboutit aux mêmes résultats que ceux observés dans l'inflammation. Il y a encore décomposition lente et partielle avec dispersion du produit non décomposé.

Il résulte de ces expériences que, si la combustion se transmet à l'air libre à toute la masse de fulminate, la propagation s'arrête dans le vide. Nous avons pensé que cette non propagation était due à ce que les gaz émis par les premiers cristaux décomposés sont incapable, par suite de la détente brusque dans le vide, d'enflammer à leur tour les cristaux voisins. Si cette hypothèse est exacte, le fulminate de mercure fortement comprimé doit brûler dans le vide. Pour vérifier cette conclusion, nous avons exécuté des essais dans les conditions suivantes :

PREMIER ESSAI. — *Caractéristiques du comprimé de fulminate :*

Poids	1 gr. 990
Hauteur	8,53 mm.
Diamètre	8,83 mm.
Compression	500 kgr., soit 8,16 kgr. mm ²
Densité	3,8

Vide de l'ordre de $1/1000$ de millimètre. L'inflammation par le fil de nichrome de 0,31 mm. de diamètre sous un courant de

1 ampère et 80 volts a donné lieu à une fragmentation du comprimé accompagnée d'un bruit sec. Il y a projection des fragments et luminescence très vive, mais de très courte durée. Les parois de la cloche se recouvrent d'un dépôt noir de mercure métallique. Le fulminate n'étant pas suffisamment comprimé, la combustion n'a pas été transmise dans toute la masse. A l'ouverture de la cloche les fragments du comprimé brûlent vivement au contact d'une flamme.

DEUXIÈME ESSAI. — *Caractéristiques de la pastille de fulminate :*

Poids	1 gr. 977
Hauteur.....	7,82 mm.
Diamètre	8,83 mm.
Compression	2.000 kgr., soit 32,60 kgr. mm ²
Densité	4,0

Vide de l'ordre de 1/1000 de millimètre. L'inflammation par un fil de platine de 0,07 mm. de diamètre sous un courant de 1 ampère et 80 volts a provoqué la combustion complète du comprimé, accompagnée d'un effet lumineux très intense. Un dépôt blanc grisâtre de mercure métallique recouvre l'intérieur de la cloche.

TROISIÈME ESSAI. — *Caractéristiques du comprimé :*

Poids	0 gr. 990
Hauteur	3,93 mm.
Diamètre	8,83 mm.
Compression	3.000 kgr., soit 49 kgr. mm ²
Densité	4,1

Vide de l'ordre de 1/10000 de millimètre. L'inflammation par un fil de platine de 0,05 mm. de diamètre sous une intensité de courant de 1,5 ampères et 65 volts a provoqué la combustion du fulminate accompagnée d'une luminescence très vive. Par suite d'une inflammation dissymétrique, le fil de platine n'occupant pas le centre de la face supérieure du fulminate, le comprimé s'est déplacé pendant sa combustion, à grande vitesse, dans l'intérieur de la cloche en venant heurter les parois. Il a laissé des trainées noires spiralées de mercure métallique sur les parois de la cloche à vide. La durée du phénomène était de l'ordre d'une fraction de seconde.

Cette expérience montre que le fulminate possède une grande vitesse de dégagement gazeux.

QUATRIÈME ESSAI. — *Caractéristiques du comprimé :*

Poids	0 gr. 995
Hauteur	3,92 mm.
Diamètre	8,83 mm.
Compression	3.000 kgr., soit 49 kgr. mm ²
Densité	4,1

Vide de l'ordre de 1/10000 de mercure. L'inflammation est provoquée par un courant d'une intensité de 1,5 ampères sous 65 volts traversant un fil de platine de 0,05 mm. de diamètre et de 20 mm. de longueur.

Dans cette expérience le fil plié en V vient s'appuyer au milieu du comprimé (chauffage symétrique). Il y a combustion très vive avec effet lumineux très intense. Une fine couche de mercure métallique blanc-grisâtre garnit les parois de la cloche.

La fusion du fil de platine par le passage du courant a entraîné la combustion complète dans un temps très court et avec effet lumineux intense du comprimé de fulminate. L'effet mécanique a été rigoureusement nul. La lame d'acier, qui n'était cependant soutenue qu'à ses deux extrémités, est restée absolument plane, sans aucune courbure.

A titre de comparaison, nous avons également effectué un essai à l'air libre.

Caractéristiques du comprimé :

Poids	1 gr. 998
Diamètre	8,83 mm.
Hauteur	8,18 mm.
Densité	3,9
Compression totale	1.000 kgr., soit 16,33 kgr. mm ²

L'inflammation par un fil de fer de 0,01 mm. de diamètre a provoqué la combustion vive du fulminate. Un bruit sourd et une fumée abondante et blanchâtre accompagnent la décomposition. Il n'y a pas eu d'effet mécanique.

* * *

Les essais montrent donc que, si la propagation de l'inflammation ne s'effectue pas dans le vide pour une trainée de fulminate en poudre, cette propagation s'effectue au contraire pour le fulminate en comprimé. Ce résultat est en accord avec la théorie formulée par MURAOUR.

Le phénomène que nous avons observé nous paraît pouvoir être utilisé pour la détermination de la vitesse de combustion du fulminate de mercure, soit en déterminant photographiquement la durée du phénomène lumineux, soit en fixant dans le cylindre les fils métalliques fusibles et en utilisant un dispositif électrique d'enregistrement. Cette vitesse de combustion était jusqu'ici inconnue, les chiffres publiés se rapportent tous à la mesure de la vitesse d'inflammation (vitesse de la flamme à la surface des grains). L'expérience proposée a été faite par LAFFITE, qui par enregistrement photométrique a trouvé une vitesse de 1.367 cm. par seconde.

3^o **FULMINATE D'ARGENT** (CNO) Ag

Vue son explosivité extraordinaire, on doit le manipuler avec grande précaution. Nous l'avons conservé par petites quantités dans des boîtes en carton. Nous avons préparé cet explosif suivant la méthode de GAY-LUSSAC en dissolvant une partie d'argent dans vingt parties d'acide nitrique de densité 1,36. A cette solution on ajoute 27 parties d'alcool à 90 %. On chauffe doucement jusqu'à l'ébullition. Le fulminate d'argent est précipité par refroidissement en cristaux blancs, soyeux et compacts. Après refroidissement complet on lave à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

D'après HEEREN les propriétés explosives seraient de beaucoup diminuées dans le vide, et à la place de l'explosion il n'y aurait que combustion avec effet lumineux.

I. — Inflammation par fil rougi.

a) EXPÉRIENCES A L'AIR LIBRE :

Pour trois essais consécutifs, portant chacun sur 0 gr. 06 de fulminate d'argent, disposé soit en traînée, soit en tas, on a observé la détonation dès la mise de feu avec effet mécanique moins accentué que pour l'azoture de plomb. La lame métallique servant de support porte une faible empreinte et présente un dépôt blanc miroitant d'argent métallique. L'inflammation a été réalisée par passage d'un courant d'une intensité de 12 ampères sous 85 volts à travers un fil de nichrome de 0,32 mm. de diamètre (Voir planche I, n° 3).

b) EXPÉRIENCES DANS LE VIDE :

Un poids de 0 gr. 05 de fulminate, enflammé dans un vide de 1/1000 de millimètre, a détoné avec effet mécanique. Empreinte avec dépôt d'argent métallique sur la lame d'acier. La détonation est accompagnée d'une légère luminescence rougeâtre.

II. — Surchauffe brusque.

a) ESSAIS A L'AIR LIBRE :

4 cgr. de fulminate, disposés sur la plaque métallique, sont chauffés au moyen d'une spirale traversée d'un courant de 12 ampères sous 95 volts : détonation au bout de 7 secondes. Effet mécanique : empreinte sur la lame d'acier et déformation des spirales chauffantes.

Un poids de 0 gr. 08 d'explosif a détoné en provoquant un effet mécanique plus accentué : empreinte plus prononcée sur la lame et déformation plus grande des spirales.

b) ESSAIS DANS LE VIDE. 1/10000 de millimètre :

Dans un premier essai, 0 gr. 04 de fulminate, disposés en tas sur une lame métallique de 0,13 mm. d'épaisseur, ont détoné

avec effet mécanique : empreinte sur la plaque et déformation des spirales chauffantes.

Un deuxième essai, portant sur 0 gr. 08 de substance, a détoné avec effet mécanique beaucoup plus prononcé. Il y a encore déformation de l'enroulement en spirales.

Les expériences dans le vide montrent qu'il y a propagation de la détonation. L'effet mécanique observé est toutefois moins grand que celui réalisé dans la détonation de l'azoture de plomb.

4^o TRINITRORESORCINATE DE PLOMB



Le produit technique utilisé nous a été offert par l'usine des Bruyères de la Société française des munitions.

I. — Inflammation.

a) EXPÉRIENCES A L'AIR LIBRE :

0 gr. 06 de substance, disposés en trainée sur une lame métallique de 0,13 mm. de diamètre, ont détoné par inflammation, provoquée à une des extrémités de la trainée. La détonation avec effet mécanique a lieu dès le passage du courant. Il y a eu déformation avec dépôt de plomb métallique et l'explosion a été accompagnée d'un phénomène lumineux bleuâtre (Voir planche I, n^o 4).

b) EXPÉRIENCES DANS LE VIDE :

Conditions expérimentales : courant de chauffage : 12 ampères sous 85 volts, vide de l'ordre de 5/10000 de millimètre. 0 gr. 06 de trinitrorésorcinate, placés sur une lame d'acier, ont détoné avec effet mécanique. L'explosion se fait dès la mise de feu et est accompagnée d'une luminescence bleuâtre. Il y a eu déformation de la lame métallique.

Un deuxième essai utilisant 0 gr. 1 de substance, étalée en trainée sur la plaque métallique, a détoné dès la mise de feu. Il y a

transmission de l'onde de détonation à toute la masse de l'explosif avec effet mécanique. La plaque a été défoncée et une fine couche de plomb métallique recouvre les parois de la cloche à vide (Voir planche I n° 4, V).

II. — Surchauffe brusque.

a) ESSAI A L'AIR LIBRE :

Un poids de 0 gr. 1 d'explosif, disposé en tas et chauffé brusquement par un courant de 12 ampères sous 95 volts, a détoné violemment. On a d'abord observé un début de fusion du produit suivie d'une détonation avec effet mécanique : la plaque a été trouée et les spirales chauffantes ont été défoncées.

b) ESSAI DANS LE VIDE DE 8/10000 DE MILLIMÈTRE :

0 gr. 08 de substance ont détoné après fusion partielle du produit. Durée jusqu'à l'explosion : deux secondes. Effet mécanique : la lame d'acier est percée d'un trou et les spirales chauffantes sont déformées. Une luminescence bleuâtre, moins accentuée que celle observée à l'air libre, a accompagné la détonation. Une fine couche de plomb métallique recouvre les parois de la cloche à vide.

A remarquer que dans la surchauffe brusque une fusion partielle précède la détonation. Il y a encore propagation de la décomposition explosive dans le vide, accompagnée d'un effet mécanique notable, qui va en augmentant avec la quantité mise en jeu.

5° PICRATE BASIQUE DE PLOMB

Le picrate de plomb neutre fond, puis déflagre sans donner lieu à un phénomène explosif. Au contraire pour le picrate basique de plomb on a constaté une décomposition explosive nette suivie d'un effet mécanique appréciable. Ce picrate a été préparé par double décomposition du picrate d'ammonium et de

nitrate de plomb en présence d'un excès d'ammoniaque. Le précipité obtenu est lavé à l'eau jusqu'à neutralité. La dessiccation a été faite par étuvage à 110° pendant 2 heures.

I. — Inflammation.

a) EXPÉRIENCES A L'AIR LIBRE :

Enflammé par une étincelle à haute fréquence, le picrate basique de plomb a donné lieu à une détonation instantanée sans effet mécanique appréciable. Un deuxième essai portant sur la même quantité d'explosif, c'est-à-dire 0 gr. 05, a détoné sans effet brisant.

L'inflammation par un fil de nichrome de 0,32 mm. de diamètre, porté au rouge par un courant de 12 ampères sous 85 volts, de 0 gr. 06 de substance, disposée en trainée sur une lame métallique, a provoqué d'abord la fusion du produit, puis la détonation sans effet mécanique. Un dépôt de plomb métallique recouvre la plaque d'acier.

Dans un deuxième essai, où nous avons doublé la quantité d'explosif (0 gr. 12) et disposé en tas, le picrate commence par fondre au contact du fil rougi, puis il détone. Il y a effet mécanique se traduisant par un défoncement de la lame d'acier servant de support. La durée jusqu'à l'explosion était de l'ordre d'une fraction de seconde à partir de la fusion du picrate.

b) EXPÉRIENCES DANS LE VIDE DE 1/10000 DE MILLIMÈTRE.

Si on utilise des quantités ne dépassant pas 0 gr. 1 on observe la fusion suivie d'une décomposition sans détonation ni phénomène mécanique. En prenant 0 gr. 35 de substance, disposée en trainée de 50 mm. de longueur, l'inflammation provoque d'abord la fusion partielle du produit puis la détonation, accompagnée d'un bruit sec et intense. La lame d'acier est défoncée sur toute la longueur de la trainée et une fine couche noire de plomb métallique recouvre entièrement les parois de la cloche à vide.

II. — Surchauffe brusque.

a) ESSAI A L'AIR LIBRE :

0 gr. 2 de substance, chauffés brusquement au moyen de trois spirales en nichrome de 0,43 mm. de diamètre, portés au rouge par passage d'un courant de 12 ampères sous 90 volts, ont détoné violemment avec effet mécanique. La lame d'acier est fortement défoncée et une vive luminescence bleuâtre accompagne la détonation (Voir planche I, n° 5, A, p. 29).

b) EXPÉRIENCE DANS LE VIDE DE 8/10000 DE MILLIMÈTRE.

Un poids de 0 gr. 25 a détoné après fusion partielle du picrate. Un bruit sec et une luminescence bleuâtre très intense accompagnent la décomposition explosive. Effet mécanique notable : la lame d'acier est crevassée et déformée, les spirales chauffantes sont fortement déformées (Voir planche I, n° 5, V).

Il résulte de nos expériences qu'en faible quantité le picrate basique de plomb fond, puis se décompose sans détoner. Pour provoquer la détonation avec effet destructif il faut une charge dépassant au moins 0 gr. 1. L'effet produit dans la détonation est de beaucoup inférieur à celui observé dans la décomposition explosive du fulminate d'argent.

6° PERCHLORATE DU DIAZO-METANITRANILINE $C^6H^4NO^2N^2ClO^4$

Le produit a été préparé d'après les indications données par STETTBACHER [6]. On dissout du méta-nitraniline dans un excès d'acide perchlorique dilué de densité 1,2 additionné d'acide chlorhydrique. On diazote avec du nitrite de sodium en cristaux en refroidissant à l'eau glacée. Il y a précipitation de fins cristaux jaunâtres. Puis on lave successivement à l'acide perchlorique dilué, à l'alcool et finalement à l'éther. Même à l'état humide il est d'une grande explosivité. Pour le conserver

on le garde en faible quantité dans des boîtes en carton. Son point d'inflammation est de 150°.

I. — Inflammation.

a) EXPÉRIENCE A L'AIR LIBRE :

Un poids de 0 gr. 1 de substance est placé sur une lame d'acier. Dès la mise de feu il y a détonation avec effet mécanique considérable. La plaque est coupée nettement en plusieurs morceaux qui sont projetés à plusieurs mètres.

b) EXPÉRIENCES DANS LE VIDE :

Un premier essai utilisant 0 gr. 12 de perchlorate, étendus en traînée de 65 mm. de longueur, 4 mm. de largeur et 2 mm. de hauteur sur une lame d'acier a donné lieu, après un chauffage prolongé, à une détonation avec effet mécanique remarquable. L'inflammation a été provoquée par passage d'un courant de 6,4 ampères sous 85 volts à travers un fil de nichrome de 20 mm. de longueur de 0,41 mm. de diamètre et d'une résistance ohmique de 6,89 par mètre. La plaque métallique est réduite en morceaux qui sont projetés en tous sens venant heurter violemment les parois de la cloche à vide. Le vide était de l'ordre de 1/1.000 de millimètre.

Dans un vide de 1/10.000 de millimètre, un deuxième essai portant sur 0 gr. 06 de perchlorate à l'état aggloméré et disposé en cheval sur le fil plié en V, a donné lieu à une détonation avec effet mécanique remarquable. La plaque est coupée en plusieurs morceaux. Une plaque de plomb de 4 mm. d'épaisseur, située à 80 mm. au-dessous du foyer d'explosion est traversée nettement par les éclats métalliques. L'explosion est accompagnée d'un phénomène lumineux très intense.

Pour un autre essai 0 gr. 09 de perchlorate sont disposés en traînée sur une lame métallique et enflammés par le fil rougi. Dès la mise de feu, le produit est légèrement dispersé. En prolongeant l'action de la chaleur il y a détonation vive accompagnée d'un bruit sec et d'une luminescence très intense. L'effet destructif de l'explosion a été notable. La plaque est coupée

net, les fragments sont projetés contre la paroi de la cloche à vide et provoquent des rayures dans le verre. Le vide était de 5/10.000 de millimètre.

Enfin dans un dernier essai, à vide de 1/10.000 de millimètre de mercure, 0 gr. 14 d'explosif, étendu en trainée de 20 mm. de long, 5 mm. de large et 2 mm. de haut, sur une lame d'acier de dimensions 90×75 mm., a été enflammé par un fil de nichrome de 0,41 de diamètre, traversé d'un courant de 6,4 ampères sous 80 volts. Il y a eu détonation dès la mise de courant. L'effet mécanique résultant a été considérable. La lame d'acier a été réduite en miettes, la plaque protectrice de plomb située à 80 mm. au-dessus du foyer d'explosion a été traversée par plusieurs éclats métalliques. L'explosion a été accompagnée d'une lumière éblouissante. (Voir la planche II des photographies, n° 1).

II. — Surchauffe brusque.

a) EXPÉRIENCE A L'AIR LIBRE :

0 gr. 1 de perchlorate est disposé sur une lame d'acier. Au début du chauffage on a observé un léger déplacement de la substance sur le support. Une prolongation de l'action calorifique a provoqué au bout de quelques secondes la détonation avec effet brisant notable. La lame d'acier est coupée en morceaux, qui sont projetés à quelques mètres du lieu d'explosion. Les spirales chauffantes ont été coupées en plusieurs endroits. Les éclats métalliques ont finalement traversé la plaque de plomb distante de 8 cm. du foyer de détonation.

b) ESSAI DANS LE VIDE DE 2/10.000 DE MILLIMÈTRE.

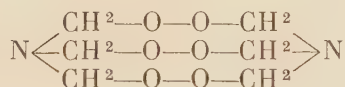
0 gr. 15 de substance, étendus en trainée sur une lame d'acier, brusquement chauffés n'ont détoné qu'après une durée de chauffe de 12 secondes. L'effet mécanique est énorme. La lame est coupée en plusieurs fragments, la plaque de plomb de 4 mm. d'épaisseur est traversée par les éclats métalliques projetés et les spirales chauffantes sont totalement déformées et coupées.

Il résulte de nos expériences que le perchlorate du diazométanilane, pris en faible quantité de l'ordre de 0 gr. 05, détone

sans toutefois atteindre la brisance de l'azoture de plomb. Mais à partir de 0 gr. 1 son effet s'accroît sensiblement et il l'emporte nettement sur ce dernier.

7° HEXAMÉTHYLÈNE PEROXYDE DIAMINE

(CH²)⁶ O²N²



Nous avons préparé ce produit en nous basant sur la méthode de TAYLOR [7]. On dissout 14 gr. d'hexaméthylénetétramine dans 45 gr. d'eau oxygénée à 30 % refroidie dans l'eau glacée. On ajoute 21 gr. d'acide citrique solide, on agite jusqu'à dissolution complète en ayant soin de maintenir la température au-dessous de 0°. Après une agitation prolongée on laisse monter la température lentement aux environs de 15°. Il y a précipitation d'une poudre de fins cristaux. On lave à l'eau jusqu'à neutralisation du produit. On termine le lavage par un traitement à l'alcool, de 95 %. Le rendement a été de 13 gr. d'un produit pulvérulent et fin.

* Une première série d'expériences a été faite en utilisant le produit à l'état pulvérulent.

I. — Inflammation.

a) EXPÉRIENCE A L'AIR LIBRE :

Elle montre que l'explosif brûle vivement. La combustion est accompagnée d'une forte luminescence. Le papier filtre servant de support reste intact.

b) L'INFLAMMATION DANS UN VIDE DE 5/10.000 DE MILLIMÈTRE.

Portant sur 0 gr. 25 de substance, elle a provoqué une décomposition partielle, localisée autour du fil rougi. Si on prolonge

l'action de la chaleur, le produit se décompose en partie, le reste de la substance non décomposée est dispersée. L'hexaméthylène semble s'évaporer. Il n'y a donc pas de propagation de la décomposition explosive.

II. — Surchauffe brusque.

a) EXPÉRIENCE A L'AIR LIBRE :

0 gr. 25 de substance, placés sur une plaque d'acier de 0,13 de millimètre de diamètre, brûle vivement avec production d'une flamme lumineuse rougeâtre. La combustion est accompagnée d'un faible bruit de déflagration.

b) SURCHAUFFE DANS UN VIDE DE 5/10.000 DE MILLIMÈTRE.

On observe une décomposition partielle. La substance est dispersée et semble s'évaporer. On se trouve ici en présence d'un phénomène analogue à celui observé avec le fulminate d'Hg pulvérulent.

Nous avons alors exécuté une deuxième série d'expériences portant sur des comprimés d'hexaméthylène-peroxyde-diamine.

Caractéristiques des comprimés :

Poids	0 gr. 4
Hauteur	3,9 mm.
Diamètre	8,86 mm.
Surface	0,62 mm ²
Compression totale	1.650 kgr. cm ²

a) l'inflammation à l'air libre du comprimé a déterminé une détonation avec effet mécanique violent. Il y a eu un phénomène de luminescence vive. La plaque d'acier de dimensions suivantes : longueur 120 mm., largeur 60 mm. et de 0,1 mm. d'épaisseur, est totalement réduite en morceaux. La plaque de verre distante de 80 mm. du champ d'action est découpée en quatre par les éclats métalliques projetés. (Voir planche II, n° 2).

b) Dans un vide de 5/10.000 de millimètre il y a eu détonation dès la mise de feu avec production d'effets mécaniques identiques à ceux observés dans l'expérience à l'air libre. La lame

d'acier, de mêmes dimensions que précédemment, est réduite en petits morceaux. Les éclats métalliques projetés traversent la plaque protectrice de plomb, située à 80 mm. du foyer de la détonation. Un dépôt de carbone amorphe recouvre les parois de la cloche à vide (Voir planche II, n° 3).

On notera l'intérêt particulier du résultat obtenu avec le peroxyde d'hexaméthylénetétramine : la chaleur de formation de cet explosif d'amorçage est en effet positive (+ 86 cal. 7 par molécule). La décomposition de la molécule absorbe donc de l'énergie et l'effet explosif ne peut être dû qu'à la réaction ultérieure entre les éléments. Il est très remarquable de voir que dans le vide, sans aucune résistance extérieure, l'oxydation du carbone et de l'hydrogène s'effectue avec une rapidité assez grande pour produire des effets mécaniques identiques à ceux observés à l'air libre.

Pour terminer l'étude de cet explosif, il nous a paru intéressant de reproduire dans le vide l'effet DAUTRICHE. Dans ce but nous avons disposé 0 gr. 6 d'hexaméthylène-peroxyde-tétramine en forme de collier sur une lame d'acier de 0,13 millimètre d'épaisseur. L'amorçage est réalisé par 0 gr. 02 d'azoture de plomb. On a opéré dans un vide de 1/10.000 de millimètre. La détonation, par inflammation, de l'azoture s'est transmise à la masse de l'hexaméthylène-peroxyde-tétramine. A la rencontre des ondes de détonation la plaque d'acier a subi une forte déformation (effet DAUTRICHE).

8° TRICYCLOACÉTONEPEROXYDE $[(CH_3)_2CO]^3O^2$

Nous avons préparé ce peroxyde en appliquant la méthode BAYER et VILLIGER. On additionne 8 gr. d'acétone à 16 gr. d'eau oxygénée à 30 % refroidie dans l'eau glacée. On ajoute goutte à goutte 19 gr. d'acide chlorhydrique concentré en agitant constamment. Il y a précipitation d'une masse pulvérulente cristalline. On filtre et on lave à l'eau jusqu'à neutralité du produit. Pour obtenir des cristaux fins et de même grosseur on redissout dans l'alcool et on précipite par addition lente du même volume

d'eau. Le séchage se fait par étuvage à 50°. Le rendement est de 10 gr. environ.

Tout d'abord nous avons exécuté quelques essais en utilisant le produit à l'état de poudre. L'inflammation à l'air libre du produit pulvérulent, disposé sur un papier filtre, a déterminé d'abord la fusion totale de la substance, puis a entraîné une combustion vive accompagnée d'une luminosité intense sans effet mécanique. Le papier filtre reste intact. Dans un vide de $1/10.000$ de millimètre 0 gr. 4 de substance, étalée en trainée de 80 mm. de largeur, a donné lieu à une décomposition partielle du produit, localisée autour du fil rougi. En prolongeant l'action de la chaleur il y a eu un phénomène de caléfaction, les grains sautillent sur la plaque et disparaissent peu à peu. Cette décomposition thermique (ou évaporation) n'est accompagnée d'aucun effet lumineux, ni mécanique. La surchauffe brusque dans le vide aboutit à un résultat analogue à celui observé dans l'inflammation. Dans l'étude ultérieure de cet explosif, au lieu de le prendre à l'état pulvérulent nous l'avons employé soit à l'état de cristaux uniques de grosseur dépassant 10 mm. de longueur, soit à l'état fondu (masse homogène), soit enfin à l'état fortement comprimé.

A. — Cas d'un cristal unique de peroxyde.

Nous avons exécuté une première série d'expériences en utilisant un cristal unique de peroxyde. Pour obtenir des individus cristallins de grosseur convenable nous avons dissout le peroxyde pulvérulent dans l'alcool de manière à avoir une solution saturée en peroxyde. Par évaporation lente de l'alcool à la température du laboratoire nous avons obtenu des cristaux d'une longueur allant jusqu'à 15 mm. L'inflammation à l'air libre d'un cristal de 11 mm. de longueur a provoqué la combustion vive sans effet mécanique. L'essai dans un vide de $1/10.000$ de millimètre, utilisant un cristal de dimensions suivantes : 15 mm. de longueur, 5 mm. de largeur et 3 mm. d'épaisseur, a montré que le cristal disparaît (il semble s'évaporer) sans qu'il se produise d'effet mécanique.

Un deuxième essai, fait dans un vide de $3/1.000$ de millimètre et portant sur un cristal de 10 mm. de longueur, de 4 mm. de largeur

et 2,5 mm. d'épaisseur, a donné encore lieu à une décomposition lente et totale sans effet brisant.

B. — Cas du peroxyde à l'état fondu et solide.

1^o Enflammé à l'air libre par un fil de nichrome de 0,32 millimètre de diamètre traversé par un courant de 12 ampères sous 80 volts, le produit fondu a détoné avec effet mécanique appréciable. La lame d'acier servant de support a été crevassée.

Un deuxième essai, utilisant 0 gr. 3 de substance fondue et solidifiée, logée dans une nacelle de porcelaine, a montré qu'il y a encore détonation avec effet brisant considérable. La nacelle est complètement détruite et les éclats de porcelaine ont traversé la plaque d'acier.

2^o *Inflammation dans un vide de 1/10.000 de millimètre.* — Dans une première expérience nous avons essayé de faire fondre le produit dans le vide. A cet effet, nous avons disposé la nacelle remplie du produit pulvérulent sur le trépied d'explosion. Dans la masse est plongé le fil de nichrome servant à enflammer ultérieurement le produit fondu. La fusion est obtenue par un enroulement en spirales de nichrome placé sous la lame d'acier et parcouru d'un courant convenablement choisi, de façon à ne pas dépasser la température de fusion du peroxyde. Le vide une fois réalisé et la source de chaleur mise en action, nous avons bien constaté la fusion de la substance, mais en même temps il y a eu vaporisation jusqu'à disparition complète du peroxyde par suite de la grande tension de vapeur de ce produit.

Dans un deuxième essai le produit a été préalablement fondu et disposé ensuite sur la lame d'acier. Enflammé dans un vide de 1/1.000 de millimètre, le peroxyde se décompose totalement sans détoner.

Enfin dans un dernier essai nous avons opéré sur 0 gr. 10 de substance préalablement fondue dans une nacelle de 45 sur 10 mm. de dimensions.

Le peroxyde, enflammé par un fil de nichrome de 0,32 millimètre de diamètre, présente un début de décomposition dès le début du passage du courant. A moitié décomposé, il détone brusquement avec effet explosif remarquable. La lame d'acier,

servant de support à la nacelle, est littéralement réduite en petits fragments. La lame de verre supportant la cloche à vide est coupée en trois, et la cloche elle-même est fissurée. C'est la seule expérience dans laquelle nous avons obtenu la détonation de cet explosif dans le vide, nous ne la considérons pas comme démonstrative, car il a pu se former dans le produit ou entre l'explosif et le fond de la nacelle des fissures entraînant une combustion sous pression.

Enfin nous avons opéré avec l'explosif comprimé en pastilles.

C. — Cas des comprimés.

Caractéristiques des comprimés utilisés :

Poids	0 gr. 39
Hauteur	3,9 mm.
Diamètre	8,86 mm.
Surface	0,62 mm ²
Compression totale	1.650 kgr.

1° l'essai à l'air libre a montré qu'il y a détonation dès la mise de feu. La lame d'acier de 1/10 de millimètre d'épaisseur est découpée en fragments. (Voir planche II, n° 4, p. 29.)

2° *Expérience dans le vide* : Le comprimé présentant les mêmes caractéristiques que celui utilisé dans l'essai à l'air libre, commence par s'évaporer superficiellement à mesure que le vide augmente. Au-dessous d'une certaine limite de pression, de l'ordre de 1/10 de millimètre, la tension de vaporisation augmente rapidement, de sorte qu'il ne nous a pas été possible de pousser le vide plus loin. Sous cette pression le peroxyde commence par se décomposer au contact du fil rougi, puis à un moment donné le comprimé se met à tournoyer rapidement et disparaît complètement. La grande tension de vaporisation de l'explosif dans un vide poussé empêche donc la surchauffe brusque nécessaire pour produire la détonation.

Dans la suite nous avons fait trois expériences successives dans un vide de l'ordre de 1/10 de millimètre, portant sur des comprimés ayant les caractéristiques suivantes :

Compression totale	2.000 kgr.
Poids	0 gr. 3
Hauteur	8,9 mm.
Diamètre	3,4 mm.

et en opérant avec un fil d'allumage en plomb de 5/10 de millimètre : le comprimé se décompose partiellement au contact du fil de plomb fondu qui, en tombant sur le comprimé, y produit une excavation.

Conclusions : Ainsi, quel que soit le mode d'allumage, la grosseur du fil chauffant, l'intensité du courant, il est impossible de faire détoner le peroxyde de tricyclo-acétone dans le vide, sa grande tension de vapeur s'opposant à une surchauffe brusque.

En terminant l'étude de ce peroxyde nous ferons remarquer que c'est probablement au phénomène de caléfaction qu'il faut attribuer le fait, découvert par PARRY, que le tricyclo-acétone, projeté sur un bloc Maquenne chauffé, détone si la température est voisine de 285° et ne détone plus, si la température est *plus élevée*, voisine de 310°.

9° IODURE D'AZOTE NI³

Nous avons préparé le produit en additionnant d'ammoniaque dilué une solution alcoolique saturée d'iode. On obtient une masse pulvérulente très fine que l'on manipule seulement à l'état humide.

1. ESSAI A L'AIR LIBRE :

0 gr. 3 de substance, disposée sur une lame d'acier de 4/10. de millimètre d'épaisseur, enflammée par un fil de nichrome de 32/100 de millimètre de diamètre, a provoqué la détonation avec effet mécanique appréciable.

2. EXPÉRIENCE DANS UN VIDE DE 5/1.000 DE MILLIMÈTRE.

0 gr. 3 du produit sont disposés sur une lame métallique de 13/100 de millimètre d'épaisseur. L'inflammation a déclenché

la détonation dès le passage du courant. La lame d'acier est tordue et repliée sur elle-même par l'effet de l'explosion, la cloche est entièrement remplie de vapeurs d'iode (Voir planche I des photographies, n° 6).

10° AZOTURE DE SODIUM Na⁶Pb

Enflammé à l'air, à l'état de poudre, il brûle incomplètement, laissant un résidu blanchâtre. Le même produit, pris sous forme de comprimé ayant les caractéristiques suivantes :

Poids	0 gr. 3
Hauteur	3,1 mm.
Diamètre	8,89 mm.
Compression totale	2.500 kgr.

brûle difficilement avec faible flamme et laisse un résidu déliquescent.

L'essai dans un vide de 1/1.000 de millimètre détermine une décomposition partielle, localisée au contact du fil rougi. Pas de propagation.

A noter que cet azoture n'est pas un explosif d'amorçage.

11° HEXOGÈNE

(Dérivé nitré de l'hexaméthylènetétramine).

1. ESSAI A L'AIR LIBRE :

Pris sous forme de poudre il brûle totalement. Dans un deuxième essai, utilisant l'hexogène à l'état fortement comprimé, l'inflammation au moyen d'un fil de nichrome de 32/100 de millimètre de diamètre provoque la combustion, accompagnée d'une légère luminescence bleuâtre.

2. EXPÉRIENCE DANS LE VIDE.

Caractéristiques du comprimé :

Compression totale	2.500 kgr.
Poids	0 gr. 3
Hauteur	3,1 mm.
Diamètre	8,9 mm.

Vue sa grande tension de vaporisation sous faible pression, nous avons fait l'essai dans un vide de 2/100 de millimètre. Enflammé par un fil de nichrome de 12/100 de millimètre, porté à la fusion par un courant de 4 ampères sous 85 volts, le comprimé se décompose lentement. Il y a formation d'une légère empreinte sur le comprimé, provoquée par le fil fondu. On constate un faible jaunissement de la pastille à l'endroit chauffé.

12° COTON POUDRÉ (à 13, 9 % d'azote)

Inflammation à l'air libre : à l'état pulvérulent ou comprimé il brûle vivement avec flamme rougeâtre.

Inflammation dans le vide par fil rougi : On a opéré sur des comprimés ayant les caractéristiques suivantes :

Pression	1.000 kgr.
Poids	0 gr. 5
Densité	4,0
Hauteur	3,1 mm.
Diamètre	8,89 mm.

On n'observe pas d'inflammation mais une décomposition lente autour du fil rougi. En prolongeant le passage du courant on arrive à faire disparaître entièrement le comprimé ; en coupant le courant la décomposition s'arrête en général, mais par fois le fil reste rouge, peut-être par suite de la catalyse des gaz dégagés (NO, CO, H²) au contact du fil. Dans ce cas le comprimé peut disparaître entièrement.

A l'ouverture de la cloche, l'oxygène de l'air réagit sur l'oxyde d'azote, dégagé dans la décomposition, avec formation de vapeurs rougeâtres de peroxyde d'azote.

CONCLUSIONS

Nous résumerons sous forme de tableau les résultats observés dans l'étude de la propagation de la décomposition explosive dans le vide (*V. tableau p. 39*).

La transmission de la décomposition explosive amorcée par fil rougi a été observée dans le vide, pour tous les explosifs d'amorçage, pris à l'état de comprimé et seulement pour les explosifs de cette catégorie. Seul parmi les explosifs d'amorçage le peroxyde de tricycloacétone a fait exception, la non transmission ayant certainement ici pour cause l'extrême volatilité de cet explosif qui s'oppose à toute surchauffe brusque au contact du fil rougi.

Pour tous les explosifs de la seconde catégorie (poudres colloïdales, acide picrique, trinitrotoluène, tétryle, hexogène, etc...) le vide s'oppose à toute transmission de la réaction, amorcée en un point au contact du fil rougi.

Ces résultats sont en accord avec la théorie formulée par H. MURAOUR.

INFLAMMATION PAR LE FIL ROUGE

Explosifs d'amorçage		Explosifs ordinaires pris à l'état de comprimé à 2000 kgs/cm ²
Pris à l'état pulvérulent	Pris à l'état de comprimé à 2000 k/cm ²	
Azoture de plomb : détonation.	Fulminate de mercure : combustion vive.	Azoture de sodium,
Fulminate de mercure : pas de propagation.	Picrate basique de plomb : détonation.	Tétryle,
Fulminate d'argent : détonation.	Trinitrorésorcinate de Pb : détonation.	Tétranitropentaérythrite,
Trinitrorésorcinate de plomb : détonation.	Peroxyde d'hexaméthylène tétramine : détonation violente.	Acide picrique,
Perchlorate du diazo-m-nitraniline : détonation.		Trinitrotoluène,
Peroxyde d'hexaméthylène tétramine : pas de propagation.		Coton poudre (GP ¹),
Picrate basique de Pb : détonation.		Hexogène,
Iodure d'azote : détonation.		il n'y a pas de propagation.
Acétylure d'argent : détonation.		

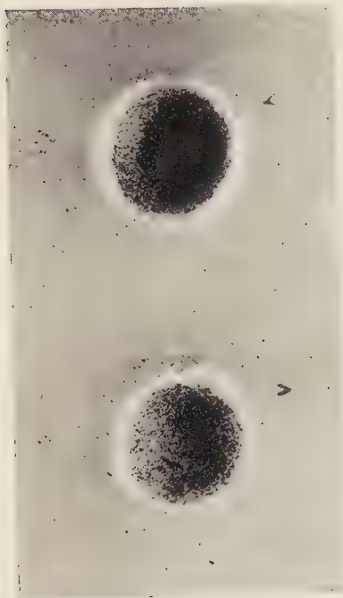
PLANCHE I

N° 1



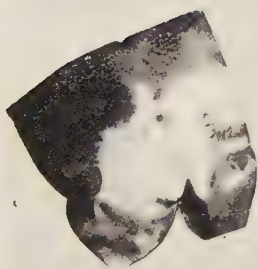
A

N° 2



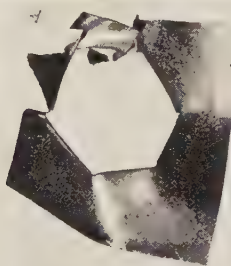
V

N° 3



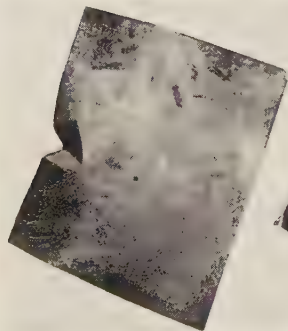
A

N° 4



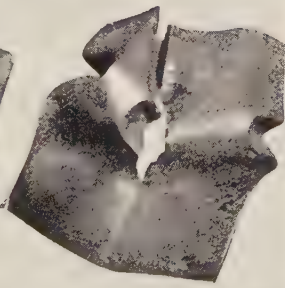
V

N° 5



A

N° 6



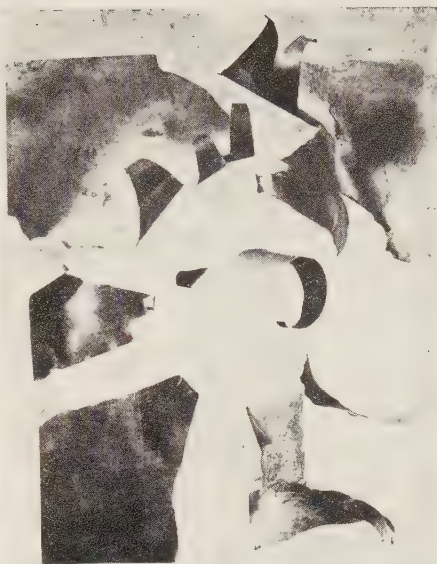
V



N° 1



N° 2



N° 3



N° 4



DEUXIÈME PARTIE

SUR L'ÉTUDE
DE LA DÉCOMPOSITION EXPLOSIVE
DE L'ACÉTYLURE D'ARGENT
DANS LE VIDE

En étudiant la décomposition thermique du fulminate de mercure, GARNER et HAILES [11] ont constaté que la durée de chauffage nécessaire pour obtenir l'explosion est d'autant plus grande que la température est plus basse. D'autre part les mêmes auteurs ont remarqué, qu'en portant sur un graphique, en ordonnée, le logarithme du temps de chauffage nécessaire pour provoquer l'explosion à chaque température, en abscisse l'inverse de la température absolue, on obtient une droite. Ce phénomène paraît être général pour tous les explosifs. En nous basant sur ces constatations nous avons repris cette étude en l'appliquant au cas de l'acétylure d'argent. Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Dispositif expérimental.

Pour décomposer le produit à une température constante nous avons utilisé un régulateur monté en dérivation dans le circuit de chauffage. Dans nos expériences nous avons employé un four électrique constitué par un cylindre en aluminium à tubulure centrale de 15 mm. de diamètre et à tubulure latérale de 5 mm., dans laquelle est logé un thermomètre de haute précision. Un courant de chauffage, d'intensité réglable, parcourant un enroulement de fil de nichrome, disposé autour du bloc en aluminium, permet d'obtenir une température approximativement constante. L'emploi du régulateur permet de maintenir

cette température constante à trois dixièmes de degré près. Le fonctionnement du régulateur de température utilisé est basé sur le principe de la dilatabilité des gaz. L'appareil est entièrement en verre Sibor (fig. 2). Il est constitué par un tube-volume T, logé dans le four. Ce tube porte en prolongement un robinet R et un tube en U auquel est soudé à sa partie inférieure un tube central, muni d'un manchon en caoutchouc épais, qui

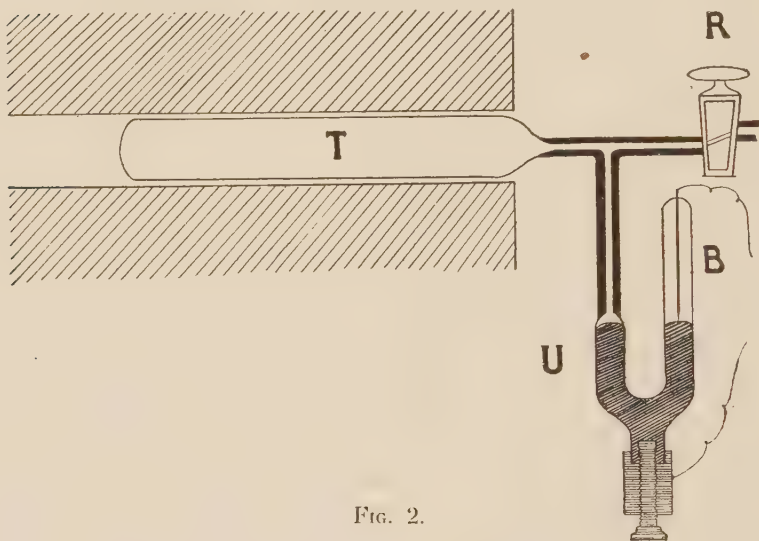


FIG. 2.

est traversé par une vis de 10 mm. Les deux branches A et B du tube en U sont remplies de mercure jusqu'à la hauteur de la soudure du capillaire au tube central. Le compartiment B est rempli d'azote. Un fil de platine à pointe très fine effleure le niveau du mercure. L'atmosphère d'azote empêche l'usure trop rapide de la pointe du platine lors de la fermeture du courant électrique. Pour réduire encore plus la force de l'étincelle de rupture, nous avons monté en dérivation sur le circuit un condensateur de 0,5 microfarad. Le principe du fonctionnement est le suivant : En laissant le robinet ouvert, la pression est la même en T et en B pendant la durée du chauffage progressif. Une fois la température voulue atteinte, on ferme le robinet. Une élévation de température entraînera en T une élévation de pression et par suite fermera le circuit secondaire d'un trans-

formateur à sonnette dont le courant, en traversant un électro-aimant de sonnerie, intercepte la totalité du courant de chauffage. La vis permet de régler la température soit en élevant soit en abaissant le niveau du mercure. Ce système du régulateur est très avantageux. Il est indépendant de la pression atmosphérique et assure une très grande précision. En effet, si le volume chauffé T est grand vis-à-vis du volume froid, une augmentation de la température d'un degré entraîne une élévation de pression dans le rapport de $1/273$, c'est-à-dire de 3 mm. environ. En conséquence, le niveau du mercure en B montera de 1,5 mm. Or l'espace libre entre le mercure et la pointe de platine est de 0,5 mm. au plus, ce qui entraîne l'ouverture du courant de chauffage. La température se règle par suite à quelques dixièmes de degré près (1).

Préparation de l'acétylure d'argent.

On dissout 5 gr. de nitrate d'argent dans 40 cm³ d'eau distillée. On ajoute un faible excès d'ammoniaque, juste suffisant pour faire disparaître le précipité brun d'oxyde d'argent. Cette solution est diluée à 100. On fait passer un courant d'acétylène pur, barbottant successivement à travers une solution de chlorure mercurique, d'acide sulfurique concentré et d'eau distillée. Il se forme d'abord un précipité jaunâtre qui au cours de l'agitation devient blanc. La solution se recouvre parfois d'une fine pellicule brillante d'argent métallique. Le précipité blanc est lavé à neutralité et séché par étuvage à 50°. 5 gr. de nitrate d'argent donne 3,5 gr. du produit, ce qui correspond à peu près à la formule $\text{Ag} - \text{C} = \text{C} - \text{Ag}$. L'acétylure obtenu est analysé. Sa réaction au tournesol est neutre. Le dosage de l'argent montre que le produit présente un excès de 0,2 % d'argent. Pour déceler la présence éventuelle d'impuretés, nous avons introduit 0,6 gr. de substance dans un tube de 50 cm. de long et soudé à une trompe à chute de mercure (du type Sprengel) pour recueillir les gaz dégagés dans le vide. En surchauffant brusquement l'acétylure, il détone. Nous n'avons recueilli que 0,3 cm³ de

(1) Le montage du régulateur de température employé a été imaginé par M. Hackspill et son collaborateur Stempf. Voir Thèse 1929, Strasbourg.

gaz constitué par de l'air inclus dans le verre. Le produit utilisé est donc pratiquement pur.

Remplissage des tubes scellés.

Comme l'acétylure d'argent est d'une extrême explosivité, de grandes précautions s'imposent lors du remplissage des

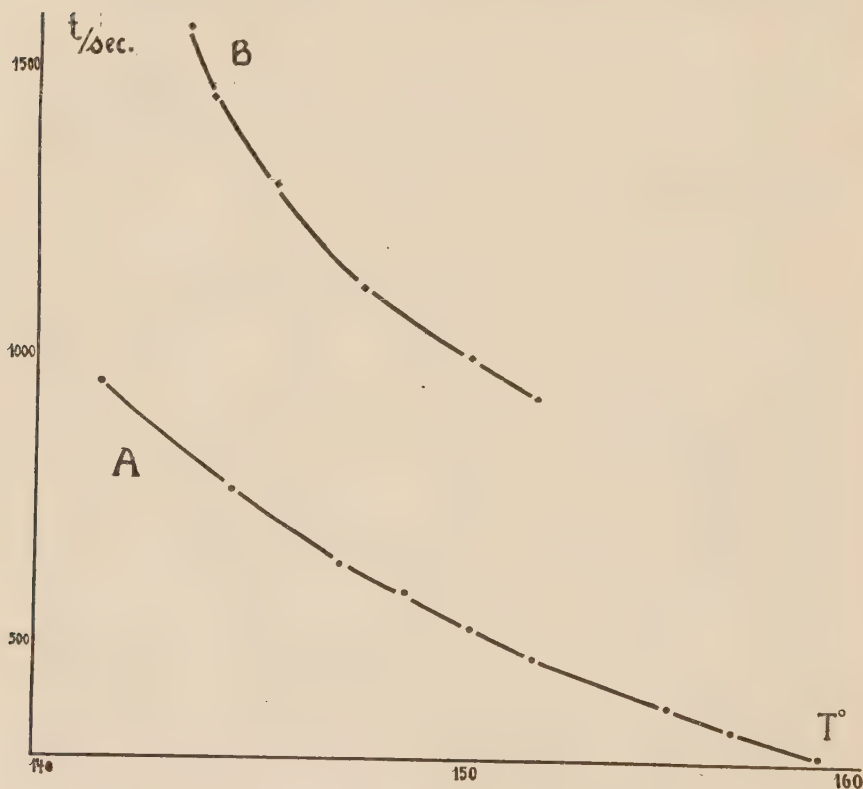


FIG. 3.

tubes. Un poids pesé de l'explosif est introduit dans les tubes, préalablement étirés à une extrémité, au moyen d'un entonnoir en verre terminé en capillaire et pénétrant dans le tube jusqu'à une faible distance du fond. On évite ainsi qu'aucune trace d'acétylure n'adhère à proximité de la partie étirée. On fait le vide (1/100 de millimètre) et on scelle au chalumeau à gaz oxyhydrique.

Etude expérimentale.

Pour déterminer le retard à l'explosion aux différentes températures nous avons exécuté deux séries d'expériences. Dans une première série nous avons utilisé le produit fraîchement préparé. Une deuxième série a été faite avec un produit ayant séjourné au contact de l'air pendant un mois (fig. 3). La courbe A donne les retards observés dans la première série d'expériences, la courbe B ceux observés dans la deuxième série d'expériences.

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Pour chaque température la valeur inscrite dans le tableau I représente la moyenne de plusieurs essais. La quantité mise en œuvre pour chaque essai est de 0 gr. 020. Les expériences sont faites dans des tubes en verre Sibor de 20 cm. de long et de 0,8 cm. de diamètre intérieur.

TABLEAU I.

Température d'explosion	Durée de chauffage en secondes	Logarithme du temps	Inverse de la température absolue
158	310	2.491	3.320
156	355	2.550	2.330
154,5	395	2.597	2.339
151,5	475	2.677	2.353
150	525	2.720	2.362
148,5	590	2.771	2.371
147	640	2.810	2.381
144,5	780	2.892	2.395
141,5	950	2.978	2.412

On remarquera que la durée de chauffage, écoulée entre l'introduction du tube scellé dans le four et l'explosion, est d'autant plus grande que la température est plus basse. En portant sur un graphique les valeurs du tableau, en abscisse l'inverse de la température absolue, en ordonnée le logarithme des temps de chauffe nécessaire pour obtenir l'explosion à chaque température, on obtient une droite (fig. 4, droite A).

DEUXIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Les essais ont été faits avec le produit qui a été exposé à la lumière du jour pendant la durée d'un mois. La substance a changé d'aspect (du blanc au gris blanchâtre), le produit s'est

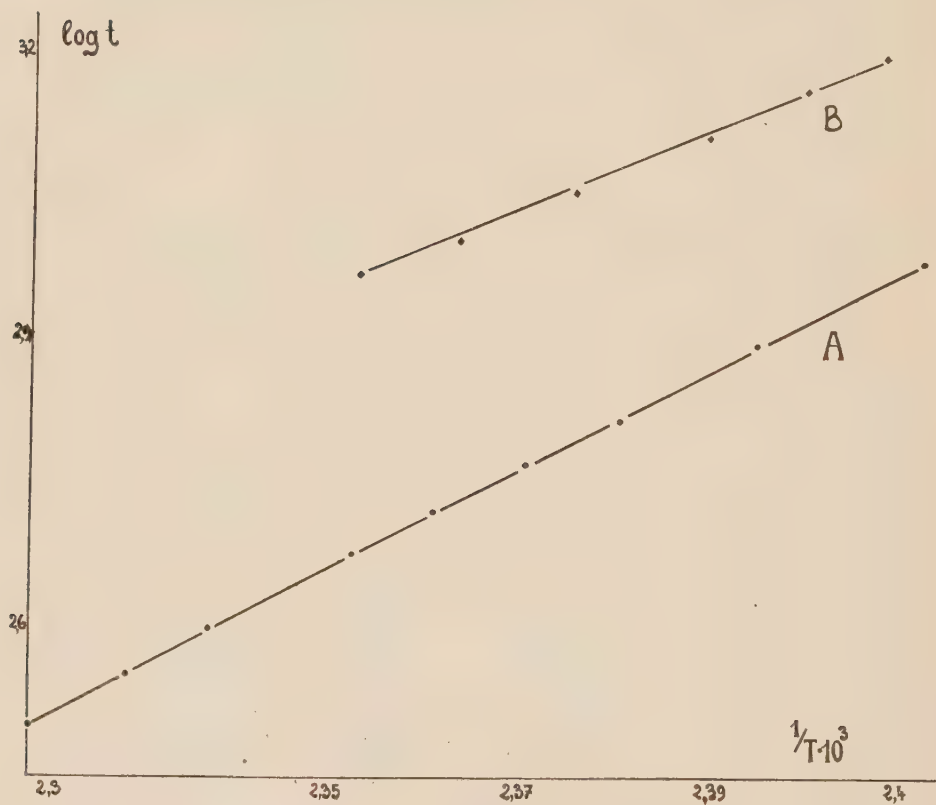


FIG. 4.

décomposé lentement à la surface. Les valeurs indiquées dans le tableau II représentent encore les moyennes de plusieurs essais pour une même température. La substance mise en jeu dans chaque expérience est de 0 gr. 020. Les tubes scellés, en verre de Sibor, ont une longueur de 20 cm., un diamètre extérieur de 1 cm.

TABLEAU II.

Température d'explosion	Durée de chauffage en secondes	Logarithme du temps	Inverse de la température absolue
151,5	930	2.968	2.354
150	1.000	3.000	2.364
147,5	1.115	3.047	2.376
145,5	1.295	3.112	2.390
144	1.445	3.160	2.400
143,5	1.565	3.195	2.408

En comparant les valeurs des tableaux I et II on constate que les durées de chauffage augmentent de beaucoup si on laisse séjourner l'acétylure pendant un certain temps à la lumière du jour. L'exposition détermine une décomposition lente et fait diminuer la sensibilité à la chaleur. On remarquera qu'on obtient encore une droite, si l'on porte sur un graphique, en abscisse l'inverse de la température absolue, en ordonnée le logarithme du temps nécessaire pour obtenir l'explosion (fig. 4, droite B).

On sait que la température de déflagration d'un explosif n'est pas une constante que l'on puisse déterminer avec précision. Elle oscille autour d'une valeur moyenne.

Les tableaux III, IV, V et VI donnent les diverses valeurs de la durée de chauffage nécessaire pour amener l'explosion à des températures données. Tous les essais portent sur 0 gr. 01. Les températures sont maintenues constantes à 0°2 près.

TABLEAU III.

Température : 170°.

Durée de chauffage en secondes :

171	246	190	232	176	176	191
246	220	210	225	176	233	226
234	225	226	226	213	192	

TABLEAU IV.

Température d'explosion : 165°.

Durée de chauffage en secondes :

219	303	300	312
342	265	298	268
246	273	332	255
320	280	296	281
	249	303	

TABLEAU V.

Température d'explosion : 155°5.

Durée de chauffage en secondes :

415	415	397	380
440	375	392	392
455	440	412	397
411	415	378	420
444	402	388	419

TABLEAU VI.

Température : 150°.

Durée de chauffage en secondes :

545	563	582	545
592	573	589	567

Pour obtenir l'explosion de l'acétylure à une température donnée, une augmentation du poids de l'explosif entraîne une diminution de la durée de chauffage :

Poids de l'explosif	Durée de chauffage jusqu'à l'explosion
0 gr. 006	829
	693
	740
	694
	503
0 gr. 023	597
	565
	588
	551
	483
0 gr. 078	427
	442
	478
	463

Pour finir nous voulons attirer l'attention sur un fait très curieux observé au cours de notre étude sur la décomposition de l'acétylure d'argent. C'est celui de l'influence d'un échauffement préalable de la substance sur la valeur du temps de chauffage, nécessaire pour obtenir l'explosion. Nous avons constaté que le temps, nécessaire pour obtenir l'explosion à une température donnée, est plus court, si l'explosif a été préalablement

chauffé pendant un certain temps à cette même température, puis refroidi. Le tableau suivant donne un aperçu sur ce phénomène.

TABLEAU VII.

Température d'explosion	Chauffage ininterrompu durée en secondes jusqu'à l'explosion pour un chauff. normal	Chauffage interrompu	
		Durée du 1 ^{er} chauff. en sec.	2 ^e chauffage temps secon. jusqu'à l'explosion
138	970	600	540
—	—	600	540
150	380		
—	—	330	232
—	—	330	295
155	272		
—	—	240	215
—	—	240	195

Si nous représentons par t le temps nécessaire pour obtenir l'explosion du produit ainsi traité et par t' le temps de chauffe préalable, nous constatons que la somme $t + t'$ est plus grande que le temps normal, nécessaire pour provoquer l'explosion par un chauffage unique à la même température donnée. C. C. ANDREW, qui a observé des faits analogues sur l'azoture de plomb, les attribue à la formation de centres métalliques qui exerceraient une sorte d'action catalytique.

CONCLUSION

De l'ensemble de nos essais il résulte, que nous retrouvons la droite $1/T$ en fonction du logarithme du temps nécessaire pour obtenir l'explosion. Pour une même température les durées de chauffage, nécessaire pour provoquer l'explosion, n'a pas une valeur fixe, mais oscille autour d'une valeur moyenne. En opérant sur des quantités de plus en plus grandes d'explosif on constate une réduction du temps de chauffe.

Enfin nous avons constaté, que le temps, nécessaire pour obtenir l'explosion à une température donnée, est plus court si l'explosif a été préalablement chauffé pendant un certain temps à cette même température.

En ce qui concerne l'interprétation de ces résultats, MURAOÛR a fait remarquer que le graphique $1/T$, logarithme du temps de chauffe, est identique à celui obtenu dans l'étude de la vitesse de réaction en fonction de la température. C'est donc un graphique de probabilité. Il est possible que la probabilité d'activation joue un rôle dans les phénomènes observés.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DU TRINITROTOLUÈNE A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Cette étude a été entreprise pour les raisons suivantes : différents auteurs et en particulier ROGINSKY et ANDREEW ont cherché à calculer la chaleur d'activation des molécules explosives à partir de l'équation d'ARRHÉNIUS :

$$K = Be - \frac{A}{RT}$$

On a fait remarquer avec raison (1) que cette équation ne peut être utilisée que si, en opérant à des températures de plus en plus élevées, on ne fait que modifier la vitesse de réaction sans changer l'équation de décomposition, ce qui n'est pas en général le cas pour les substances explosives. Notre travail a eu pour but de montrer que cette réserve s'applique au cas du trinitrotoluène.

Dispositif expérimental.

Dans nos expériences nous avons utilisé du trinitrotoluène purifié par cristallisation du produit technique dans l'alcool méthylique. La température de fusion du produit obtenu est de 80°5. Pour décomposer le trinitrotoluène à une température constante donnée, nous l'avons chauffé en tubes scellés dans un

(1) Voir en particulier les articles de Muraour dans *Chimie et Industries*, Mars 1933 et dans le *Journal de Chimie physique* (t. 31, p. 138 à 145, 1934).

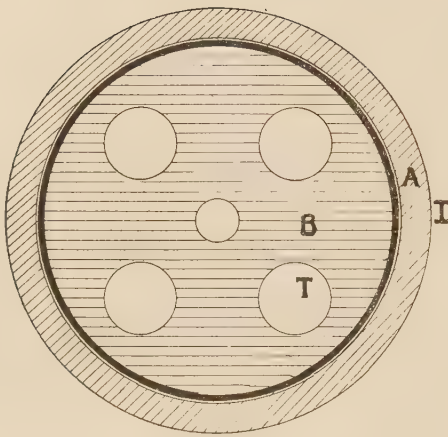


FIG. 5.

T = tubulure, B = bloc d'aluminium,

A = enroulement de la spirale chauffante en nichrome, noyé dans le ciment d'allundum.

I = amiante.

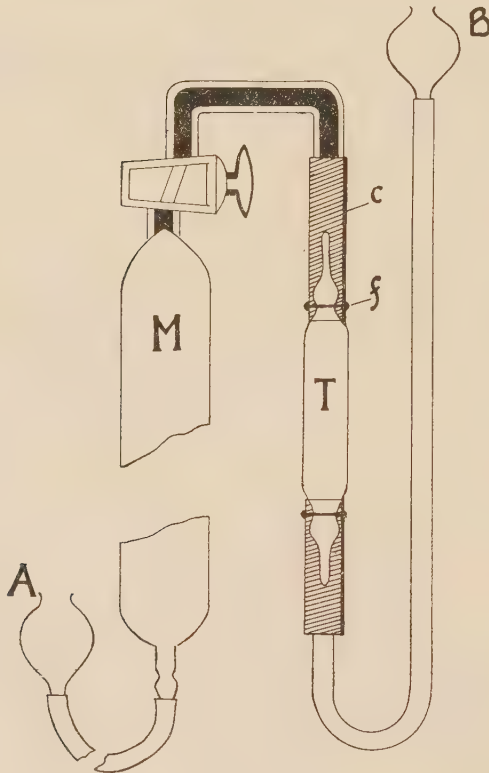


FIG. 6.

M = mesureur,

C = tube de caoutchouc à vide,

F = fil de cuivre,

T = tube scellé,

A & B boules à niveau en dépression.

four électrique. Le four est constitué par un bloc d'aluminium à quatre tubulures de 24 mm. de diamètre chacun. Le bloc est entouré d'un enroulement en fil de nichrome, noyé dans du ciment d'allundum. Un courant électrique, convenablement choisi, maintient la température constante pendant toute la durée de l'expérience. Un revêtement épais d'amiante évite les déperditions de chaleur. Le détail du montage ressort de la figure 5.

L'analyse des gaz est effectuée dans l'appareil décrit par VANDONI [10]. La précision obtenue dans les analyses par utilisation de ce dispositif est de 0,5 %. Le transvasement des gaz est pratiqué de la façon suivante : les pointes étirées du tube scellé sont engagées dans du caoutchouc à vide, qui est appliqué contre les tubes de verre capillaire par un fil de cuivre solidement serré. On coupe les pointes dans le caoutchouc en les serrant avec une pince. Le gaz est chassé dans le mesureur par dépression (figure 6).

Résultats des analyses de gaz.

On observe la première trace de décomposition après plusieurs heures de chauffage à 150°. Vers 200° la vitesse de réaction est encore très lente. Ainsi nous avons obtenu à 220° les résultats suivants pour un même poids de substance de 0 gr. 1470 et un volume du tube scellé de 5 cm³ :

Durée de chauffage en minutes	Dégagement gazeux mesuré à 0° et 760 mm. en cm ³	Dégagement gazeux calculé pour 1 gr. de substance en cm ³	Composition gazeuse en cm ³	Composition gazeuse calculée pour 1 gr. de substance en cm ³
50	néant	—	—	—
100	2,8	19	2,8 N ²	19 N ²
150	3,2	22	1,6 CO ²	11 CO ²
			1,6 N ²	11 N ²
200	3,5	24	1,8 CO ²	12,4 CO ²
			1,7 N ²	11,6 N ²
250	3,5	24	1,5 CO ²	10,3 CO ²
			0,2 CO	1,4 CO
			1,8 N ²	12,3 N ²
300	5,95	40,5	2,95 CO ²	20,1 CO ²
			0,55 CO	3,8 CO
			2,45 N ²	16,6 N ²
1.200	27,2	117	16,0 CO ²	64,1 CO ²
			0,6 CO	2,6 CO
			10,6 N ²	50,3 N ²

Décomposition à 230° (résidu goudronneux). L'analyse a donné :

Poids de substance en gr.	Durée de chauffage en heures	Volume du tube en cm ³	Dégagement gazeux mesuré à 0° et 760 mm. en cm ³	Dégagement gazeux calculé pour 1 gr. de substance en cm ³	Composition gazeuse en cm ³	Composition gazeuse calculée pour 1 gr. de substance en cm ³
0,1050	2	5	4,83	46	2,46 CO ² 0,27 CO 2,10 N ²	23,4 CO ² 2,6 CO 20,0 N ²
0,1050	2	10	6,75	64,3	3,2 CO ² 0,9 CO 2,65 N ²	30,4 CO ² 8,6 CO 25,3 N ²
0,1050	2	15	7,40	70,5	3,44 CO ² 0,72 CO 3,24 N ²	32,8 CO ² 6,8 CO 30,9 N ²

Décomposition à 240° (résidu goudronneux) :

0,1400	2	5	19,8	141,4	10,5 CO ² 1,3 CO 8,5 N ²	75 CO ² 9,2 CO 57,2 N ²
0,1400	2	15	16,8	120	8,5 CO ² 1,2 CO 7,1 N ²	60,7 CO ² 8,6 CO 50,7 N ²
0,1400	2	25	18,0	128,6	8,7 CO ² 1,7 CO 7,8 N ²	62,1 CO ² 12,1 CO 54,3 N ²

Décomposition à 250° (résidu goudronneux) :

0,150	2	10	17,3	150,4	9,8 CO ² 1,0 CO 0,6 H ² 5,9 N ²	85,2 CO ² 8,7 CO 5,2 H ² 51,3 N ²
-------	---	----	------	-------	---	---

Décomposition à 255° (résidu goudronneux) :

0,1245	2	10	18,8	151	10,3 CO ² 1,7 CO 0,8 H ² 6,0 N ²	82,7 CO ² 13,7 CO 6,4 H ² 48,2 N ²
--------	---	----	------	-----	--	--

Décomposition à 260° (résidu goudronneux) :

0,110	2	10	24	218,2	12,4 CO ² 3,0 CO 1,4 H ² 7,2 N ²	112,7 CO ² 27,3 CO 12,7 H ² 65,5 N ²
-------	---	----	----	-------	--	--

Décomposition à 280° (résidu de carbone pulvérulent à aspect brillant) :

Poids de substance en gr.	Durée de chauffage en heures	Volume du tube en cm ³	Dégagement gazeux mesuré à 0° et 760 mm. en cm ³	Dégagement gazeux calculé pour 1 gr. de substance en cm ³	Composition gazeuse en cm ³	Composition calculée pour 1 gr. de substance en cm ³
0,1050	2	10	36,5	347,2	8,5 CO ² 12,3 CO 1,5 H ² 1,5 CH ² 12,7 N ²	80,8 CO ² 117,0 CO 14,2 H ² 14,2 CH ² 123,0 N ²

Décomposition à 295° (résidu de carbone pulvérulent à aspect brillant) :

0,1055	2	10	43,5	412,3	12,4 CO ² 15,2 CO 3,0 H ² 0,8 CH ² 12,1 N ² 0 gr. 0175 H ² O	117,5 CO ² 144,1 CO 28,4 H ² 7,6 CH ² 114,7 N ² 0 gr. 967 H ² O
--------	---	----	------	-------	--	---

Décomposition à 305° :

Poids de substance	Durée de chauffage en min.	Volume du tube en cm ³	Densité de charge	Observation
0,1030	5	5	0,021	explosion

Cette expérience a été répétée plusieurs fois avec le même résultat. L'explosion obtenue doit certainement être attribuée à la surpression intérieure trop élevée. Cette surpression a dû être de l'ordre de 15 kgr., limite de résistance des tubes que nous avons utilisés.

Poids de substance	Durée de chauffage en min.	Volume du tube en cm ³	Dégagement gazeux mesuré à 0° et 760 mm. en cm ³	Dégagement gazeux calculé pour 1 gr. de substance en cm ³	Composition gazeuse en cm ³	Composition calculée pour 1 gr. de substance en cm ³
0,1030	10	10	75,6	734	6,6 CO ² 32,4 CO 9,7 CH ⁴ 5,4 H ² 7,4 N ² 14,1 NO	64,1 CO ² 314,6 CO 94,2 CH ⁴ 52,5 H ² 71,8 N ² 136,8 NO

Observations :

Pression des gaz dans le tube scellé : 7,5 kgr.
 Densité de charge : 0,01.
 Résidu de carbone amorphe : 0 gr. 0119,
 soit 0 gr. 116 pour 1 gr. de substance.
 Vapeur d'eau condensée : 0 gr. 0003,
 soit 0 gr. 003 pour 1 gr. de substance.

Poids de substance	Durée de chauffage en min.	Volume du tube en cm ³	Dégagement gazeux mesuré à 0° et 760 mm. en cm ³	Dégagement calculé pour 1 gr. de substance en cm ³	Compo- sition gazeuse en cm ³	Composition calculée pour 1 gr. de substance en cm ³
0,1040	75	10	71,6	688,4	8,5 CO ² 26,0 CO 11,1 CH ⁴ 2,3 H ² 6,7 17,0 NO	81,7 CO ² 250,0 CO 106,7 CH ⁴ 22,1 H ² 64,4 N ² 163,5 NO

Observations :

Pression des gaz dans le tube scellé : 7,2 kgr.
 Densité de charge : 0,01.
 Résidu de carbone amorphe à aspect brillant : 0 gr. 014,
 soit 0 gr. 134 pour 1 gr. de substance.
 H²O condensée : 0 gr. 0001,
 soit 0 gr. 001 pour 1 gr. de substance.

Poids de substance	Durée de chauffage en min.	Volume du tube en cm ³	Dégagement gazeux mesuré à 0° et 760 mm. en cm ³	Dégagement calculé pour 1 gr. de substance en cm ³	Compo- sition gazeuse en cm ³	Composition calculée pour 1 gr. de substance en cm ³
0,1015	75	20	73,4	723,1	6,9 CO ² 29,7 CO 10,0 CH ⁴ 4,2 H ² 7,1 N ² 15,5 NO	67,8 CO ² 292,7 CO 98,5 CH ⁴ 41,7 H ² 69,9 N ² 152,5 NO

Observations :

Pression des gaz : 7,4 kgr.
 Densité de charge : 0,005.
 Résidu de carbone amorphe : 0 gr. 0124,
 soit 0 gr. 122 pour 1 gr. de substance.
 H²O condensée : 0 gr. 0008,
 soit 0,0078 gr. pour 1 gr. de substance.

CONCLUSION

Il résulte de ces essais d'une façon indiscutable que sous l'action de la chaleur le trinitrotoluène ne se décompose pas suivant une seule équation, mais que la nature des produits formés varie considérablement avec la température. A basses températures on observe surtout la formation d'acide carbonique et d'azote, à mesure que la température s'élève on constate la formation d'une quantité de plus en plus grande d'oxyde de carbone et l'apparition du méthane. A partir de 280° le résidu est constitué par du carbone pulvérulent. Le volume gazeux, dégagé par la décomposition d'un même poids d'explosif, augmente à mesure que la température s'élève. Les variations de l'équation de décomposition à différentes températures montrent qu'à partir des volumes gazeux dégagés il est impossible de calculer les chaleurs d'activation, en utilisant comme on le fait d'ordinaire l'équation d'ARRHÉNIUS.

QUATRIÈME PARTIE

VITESSE DE COMBUSTION DES POUDRES COLLOIDALES EN COURANT DE GAZ INERTE

On sait que la vitesse de combustion des poudres colloïdales est, en première approximation, proportionnelle à la pression. Les travaux de MURAOUR et AUNIS [9] ont montré que la loi de combustion devrait être mise sous la forme :

$$V = a + b P$$

C'est ainsi que pour une poudre colloïdale ayant la composition suivante :

Coton poudre à 11,7 % d'azote.....	71
Nitroglycérine	29
Diéthylidiphénylamine	3
Phtalate d'éthyle	5,5
Vaseline	0,5
Humidité	0,5 %

les vitesses aux différentes pressions (diminution d'épaisseur des tubes) sont bien représentées par la formule :

V en millimètres par seconde = $9,8 + 0,1105 P$. P étant exprimé en kgr./cm².

On remarquera que le terme « a » devient prépondérant aux basses pressions. MURAOUR et AUNIS ont montré que l'existence de ce terme ne pouvait être attribuée à un rayonnement calorifique de la masse gazeuse, rayonnement indépendant de la pression et proportionnel au temps; ils ont formulé l'hypothèse que ce terme pouvait correspondre à la vitesse de la combustion de la poudre non pas sous pression 0, puisque l'inflammation ne

se propage pas dans le vide, mais sous la pression atmosphérique. Nos expériences ont eu pour but de soumettre cette hypothèse au contrôle de l'expérience.

Mode opératoire.

La combustion de la poudre doit naturellement s'effectuer en atmosphère inerte. Dans l'air et par suite de la combustion des gaz (CO et H^2) émis par l'explosif, on mesure la vitesse de propagation de l'inflammation à la surface de la poudre et non la vitesse réelle de combustion.

Nous avons déterminé la vitesse de combustion dans un courant d'azote sec, préalablement chauffé par circulation dans un serpentín en cuivre, logé dans une étuve, qui est maintenue à une température constante. Le courant d'azote arrive dans le fond d'un ballon d'un volume de 5 litres. Le ballon est muni d'un bouchon percé de quatre trous recevant :

1° le tube d'entrée et le tube de sortie ;

2° un thermomètre plongeant jusqu'au milieu du ballon ;

3° et 4° deux fils conducteurs comprenant dans leur circuit un enroulement en spirales d'un fil de nichrome de 32/100 de millimètre de diamètre, destiné à chauffer le brin de poudre à une extrémité. L'inflammation est réalisée par le passage d'un courant électrique d'une intensité de 1,2 ampère sous 45 volts. La poudre est librement suspendue par trois crochets en fil de fer extrêmement fin (2/100^e de millimètre de diamètre). Le ballon lui-même est plongé entièrement dans l'étuve et maintenu par une plaque d'amiante. Pour éviter les pertes de chaleur la plaque d'amiante est serrée contre les parois de l'étuve par un joint de silicate mélangé avec de la poudre d'amiante. Au-dessus du ballon est pratiquée dans la plaque d'amiante une fenêtre en mica pour observer la combustion de la poudre. L'éclairage est assuré par une lampe électrique installée à la partie supérieure de l'étuve. Pour déterminer la vitesse de combustion, on trace deux marques visibles sur le brin de poudre à étudier et on note au chronomètre le temps qui s'écoule entre les deux passages de l'onde de combustion aux deux repères. Nous avons

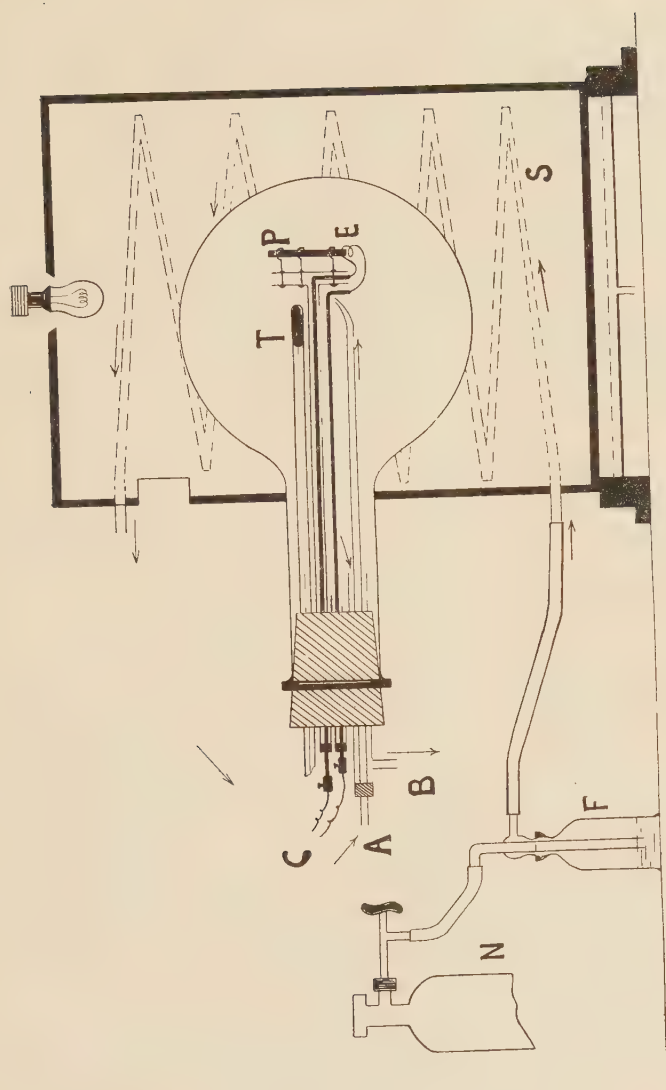


FIG. 7.

- N = tube d'azote
- F = flacon laveur à acide sulfurique concentré
- S = serpentín en cuivre
- C & C = fils conducteurs
- T = thermomètre
- A & B = tubes d'entrée et de sortie du courant d'azote
- E = enroulement en spirales
- P = brin de poudre.

également jugé utile de déterminer la température d'inflammation spontanée des poudres. Les détails du montage expérimental sont visibles sur la figure 7.

Etude expérimentale.

Nous avons réuni les résultats observés en deux tableaux. Dans le premier nous indiquons l'indice, la composition et la dimension des poudres étudiées.

Dans le second tableau nous avons fait figurer pour les différentes poudres :

1° la température d'inflammation spontanée ;

2° la vitesse de combustion à différentes températures.

TABLEAU I.

Indices des poudres	Composition	Dimensions et forme
C. 39	50/50 avec CP décarbonaté	brins cylindriques diamètre : 2,5 mm.
C. 40	50/50 avec CP décarbonaté	brins cylindriques diamètre : 5 mm.
B. 72	50 % de nitrocellulose 50 % de nitroglycérine	brin cylindrique diamètre : 2,0 mm.
B. 73	50 % de nitrocellulose 50 % de nitroglycérine	brin cylindrique diamètre : 2,5 mm.
B. 84	95 % d'un mélange 66/25 de nitrocellulose et nitroglycérine, 5 % de centralite (1)	brin cylindrique diamètre : 2,0 mm.
B. 85	95 % d'un mélange de 66/25 de nitrocellulose et nitroglycérine, 5 % de centralite	brin cylindrique diamètre : 2,5 mm.
B. 86	95 % d'un mélange de 66/25 de nitrocellulose et de nitroglycérine, 5 % de centralite	brin cylindrique diamètre : 3,19 mm.
B. 153	95 % d'un mélange de 71/29 de nitrocellulose et nitroglycérine, 5 % de centralite	brin cylindrique diamètre : 2,5 mm.

1. La centralite est la diéthylldiphenylurée symétrique.

Indices des poudres	Composition	Dimensions et forme
B. 75	91 % d'un mélange de 66/25 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 9 % de cen- tralite, 0,1 % de graphite en sus	brin cylindrique diamètre : 2 mm.
B. 76	91 % d'un mélange de 66/25 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 9 % de cen- tralite, 0,1 % de graphite en sus	brin cylindrique diamètre : 2,5 mm.
B. 77	91 % d'un mélange de 66/25 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 9 % de cen- tralite, 0,1 % de graphite en sus	brins cylindriques diamètre : 3,19 mm.
B. 104	91 % d'un mélange de 71/29 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 5,5% de phta- late d'éthyle, 5 % de vaseline, 0,1 % de graphite en sus	brins cylindriques diamètre : 2,5 mm.
B. 78	85 % d'un mélange de 66/25 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 15 % de cen- tralite, 1 % de graphite en sus	brins cylindriques diamètre : 2 mm.
B. 79	85 % d'un mélange de 66/25 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 15 % de cen- tralite, 1% de graphite en sus	brins cylindriques diamètre : 2,5 mm.
B. 80	85 % d'un mélange de 66/25 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 15 % de cen- tralite, 1 % de graphite en sus	brins cylindriques diamètre : 3,19 mm.
B. 89	85 % d'un mélange de 50/50 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 15 % de cen- tralite	brins cylindriques diamètre : 3,19 mm.
B. 81	80 % d'un mélange de 66/25 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 20 % de cen- tralite	brins cylindriques diamètre : 2 mm.
B. 82	80 % d'un mélange de 66/25 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 20 % de cen- tralite	brins cylindriques diamètre : 2,5 mm.
B. 89	80 % d'un mélange de 66/25 de nitrocel- lulose et nitroglycérine, 20 % de cen- tralite	brins cylindriques diamètre : 3,19 mm.
C. 14	Poudre B. à la nitrocellulose	étrirage en brins cy- lindriques, épais- seur : 1,82 mm.
C. 15	Poudre B. à la nitrocellulose	étrirage en brins cy- lindriques, épais- seur : 2,48 mm.
B. 115	Poudre B. à la nitrocellulose à 8 % de vaseline	lamelles, épaisseur : 0,5 mm.

Indices des poudres	Composition	Dimensions et forme
B. 114	Poudre B. à la nitrocellulose à 25 % de xylithe	lamelles, épaisseur : 0,5 mm.
B. 137	Poudre B. à la nitrocellulose	lamelles, épaisseur : 1,0 mm.
B. 139	Poudre B. à la nitrocellulose	lamelles, épaisseur : 1,0 mm.

TABLEAU II.

Indices des poudres	Température d'inflammation spontanée en degrés cent.	Vitesse de combustion	
		Température de la poudre en degrés cent.	Vitesse de combustion en mm/sec.
B. 72	158-159	82,5	3,7
		92,5	4,0
		100	4,4
		128	7,3
		133	13,3
B. 73	158-159	100	4,3
		131	10,4
B. 84	152-153	75	3,2
		100	3,8
		128	5,2
		133	6,1
		138	9,8
B. 85	152-153	100	4,0
		128	4,95
B. 86	152-153	100	3,4
		128	4,78
B. 153	152-153	100	3,36
		115	3,9
		128	4,1
		133	4,54
B. 75	148-149	100	3,09
		128	5,44
		141	7,7
B. 76	148-149	75	
		102	4,5
		128	6,6
		133	7,1
B. 77	148-149	75	
		100	4,23
		128	5,4

Indices des poudres	Vitesse de combustion		
	Température d'inflammation spontanée en degrés centig.	Température de la poudre en degrés centig.	Vitesse de combustion en mm/sec.
B. 104	148-149	100	3,52
		122	4,61
		133	5,2
B. 78	147-148	100	3,67
		128	4,57
B. 79	147-148	100	3,4
		128	3,83
B. 80	147-148	100	2,3
		128	3,48
B. 81	144-145	100	—
		115	3,83
		122	4,18
		128	4,89
B. 82	144-145	100	
		122	4,1
		133	4,4
B. 83	144-145	110	
		128	4,3
C. 14	169-170	85	
		100	3,43
		128	5,45
		133	6,23
C. 15	169-170	85	
		100	2,64
		128	5,2
		133	5,9
C. 39	164-165	93	2,8
		100	3,18
		128	4,10
C. 40	164-165	90	
		100	2,9
		128	3,3
B. 137	156-157	100	
		110	4,3
		128	5,6
		133	6,4
		138	7,2
		149	8,6
B. 139	144-145	96	
		108	3,1
		122	4,9
		133	6,1
		138	6,5

Indices des poudres	Température d'inflammation spontanée en degrés centig.	Vitesse de combustion	
		Température de la poudre en degrés centig.	Vitesse de combustion en mm/sec.
B. 115	159-160	80	3,0
		90	3,6
		100	3,9
		115	5,7
		128	6,6
		133	7,2
		145	9,3
		149	10,1
B. 114	157-158	100	
		115	
		128	
		133	3,1
		149	3,7
B. à la diphé- nylamine	154-155	100	
		110	4,7
		133	6,7
		138	7,6
		149	8,8

Observations : Pour nous rendre compte de l'influence de la durée de chauffage à température constante sur la vitesse de combustion nous avons exécuté une série d'expériences desquelles il résulte que la vitesse de combustion varie très peu avec le temps de chauffe.

Le tableau ci-contre renseigne sur la faible dépendance de la vitesse de la durée de chauffage.

Température	Durée de chauffage	Vitesse en mm. sec
100	5 minutes	4,38
100	10 —	4,42
100	30 —	4,44
100	60 —	4,45

Nous avons arrêté notre choix sur un chauffage progressif à 5° par minute, ce qui correspond à une durée totale pour chaque expérience de 30 minutes en moyenne.

Certaines vitesses de combustion n'ont pu être déterminées soit par suite de la combustion incomplète de la poudre soit encore parce que le dégagement trop abondant de gaz masque

le brin de poudre et rend l'observation impossible. Lors de la détermination de la température d'inflammation spontanée le bouchon a sauté dans les expériences B. 89 et C. 40, par suite d'une brusque élévation de pression provoquée par un dégagement gazeux trop rapide. Au cours de cette étude on a pu constater la formation d'oxyde d'azote qui au contact de l'air s'est transformé en vapeurs rutilantes de peroxyde d'azote. Pour les poudres à 50 % de nitrocellulose et 50 % de nitroglycérine on observe vers les températures élevées (à partir de 130°) la formation de taches claires dans la masse de la poudre, puis vers 145° apparaissent des bulles liquides grossissant sans cesse (bouillonnement intense, qui est l'indice d'une réaction exothermique). Une légère flamme transparente accompagne la combustion des poudres colloïdales en courant de gaz inerte. On observe dans cette flamme des particules solides plus brillantes projetées en avant par l'effet de la combustion.

D'après le tableau on peut constater que la température d'inflammation spontanée est fonction de la teneur en centralite. Une élévation du taux de centralite abaisse les températures d'inflammation spontanée. Pour une même température la vitesse de combustion est d'autant plus grande que le taux de centralite est plus faible.

Nous avons tracé les courbes des vitesses de combustion en fonction de la température en portant en abscisses les vitesses exprimées en mm./sec. et en ordonnées les températures correspondantes ; on obtient ainsi les graphiques suivants (Fig. 8 et 9) :

Comme il était à prévoir la vitesse de combustion augmente avec la température. Dans le cas de la poudre à 50 % de nitrocellulose et à 50 % de nitroglycérine (graphique fig. 9, B. 72) la courbe présente une montée brusque vers 130°, ce qui s'explique par une réaction autocatalytique.

Après avoir déterminé les vitesses de combustion pour différentes températures en courant de gaz inerte, nous avons voulu effectuer les mêmes déterminations dans un vide plus ou moins poussé.

Le mode opératoire est identique au précédent, avec cette variante toutefois que les tubes d'entrée et de sortie du gaz sont remplacés par la canalisation du vide branchée sur la trompe à eau. Un manomètre à mercure, soudé à la canalisation

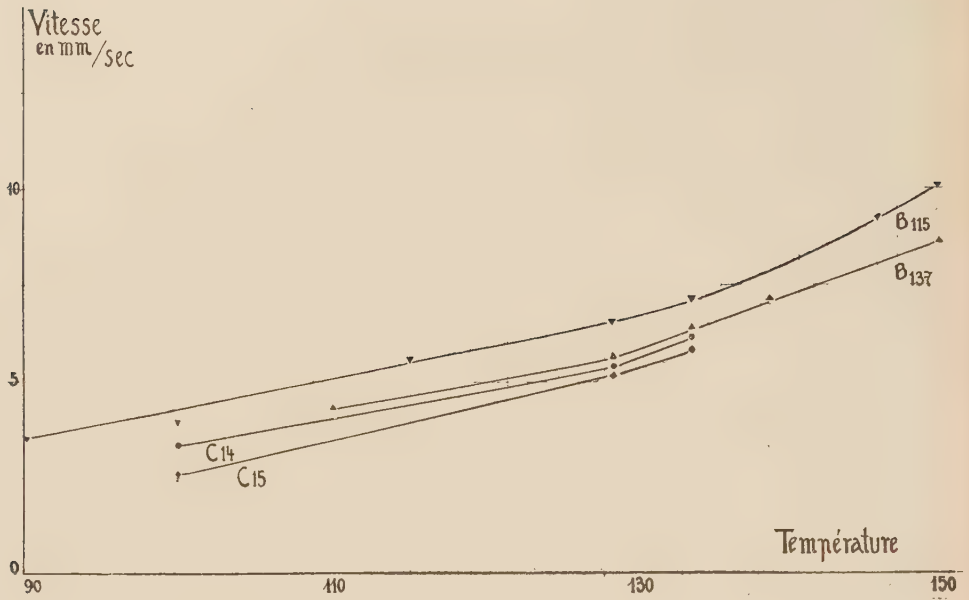


FIG. 8.

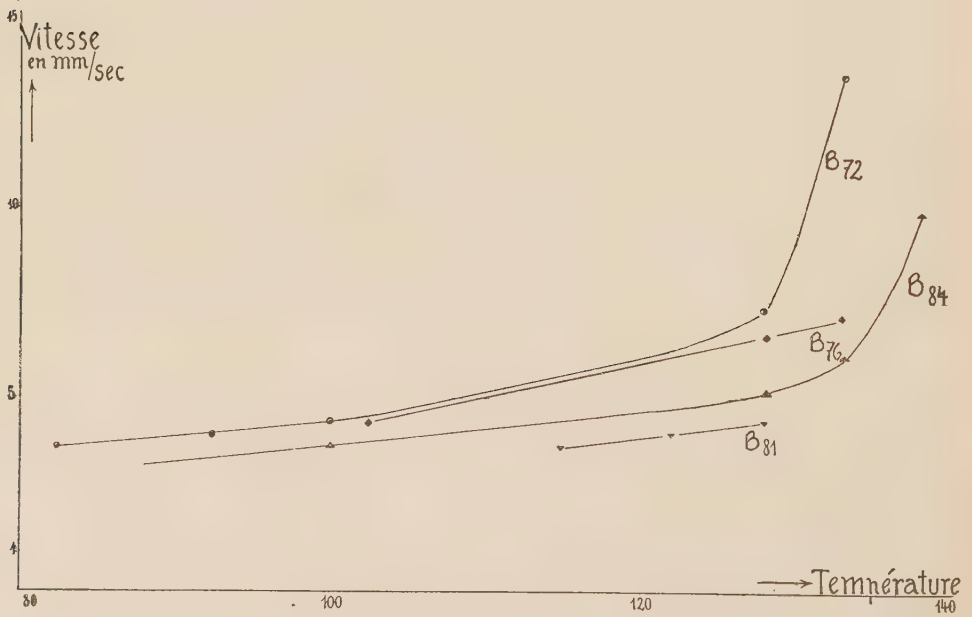


FIG. 9.

du vide, permet la lecture des pressions. Dans ces expériences nous avons utilisé la poudre C.39 et l'inflammation a été provoquée par un courant électrique d'une intensité de 2 ampères sous 45 volts traversant les spirales de nichrome.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Température en degrés centig.	Vide initial en mm.	Vide final en mm.	Vitesse de combustion en mm/sec.	Observations
25	15	17		Décomposition au contact de la spirale ; longueur brûlée : 2 mm.
25	40	50		Combustion sans flamme ; longueur brûlée : 8 mm.
60	15	18		Décomposition au contact de la spirale ; longueur brûlée : 3 mm.
75	15	18		Début de combustion, longueur brûlée : 4 mm.
80	15	40	0,44	Propagation de la combustion - atmosphère chargée de vapeurs blanchâtres : au contact de l'air, formation de NO ² .
90	15	40	0,44	Propagation.
100	1/10			Début de décomposition au contact de la spirale ; longueur brûlée : 2 mm.
100	3			Début de combustion, longueur brûlée : 3 mm.
105	3			Début de combustion, longueur brûlée : 6 mm.
110	3			Début de combustion, longueur brûlée : 9 mm.
110	16	50	0,441	Propagation avec flamme peu éclairante.
130	16	45	0,46	Propagation avec flamme peu éclairante.

CONCLUSIONS

En comparant les vitesses de combustions observées avec les vitesses calculées à partir de la formule $V = a + bP$ (en supposant que cette formule est encore valable pour la pression

atmosphérique) on constate qu'il y a accord satisfaisant au moins en ce qui concerne l'ordre de grandeur. D'après les essais exécutés à la bombe Vieille par H. MURAOUR et G. AUNIS, on obtient les valeurs suivantes pour les vitesses de combustions sous la pression ordinaire : (Extrapolation des résultats obtenus sous des pressions variant de 50 à 2.500 kgr. par cm²).

B. 72	17 mm. seconde
B. 84	6 —
B. 76	5 —
C. 15 (poudre B)	8 —

Si nous ne considérons que l'ordre de grandeur, nous constatons que les vitesses calculées correspondent aux vitesses observées pour les poudres chauffées, il est vrai, vers 130°. C'est ainsi que l'on obtient :

	Vitesse calculée	Vitesse observée
B. 72	17mm. sec	11 mm. sec.
B. 86	6 —	6 —
B. 76	5 —	7 —
		(5 mm. sec. à 110°)
C. 15	8 —	5.9 mm. sec.

Pour la poudre B ainsi que pour la poudre à 50 % de nitroglycérine, la vitesse est nettement trop faible. Pour cette dernière, il faut noter que l'augmentation rapide de la vitesse de combustion dans la région de 130° rend toute détermination précise impossible. Il se peut d'ailleurs que l'apport d'énergie par rayonnement calorifique de la masse gazeuse ne soit plus négligeable pour les poudres dont la température d'explosion est voisine (sous pression) de 4.000° absolus.

Comme on pourra le remarquer, la poudre à 25 % de xylite a brûlé, même à 150°, avec une très faible vitesse; il est remarquable de constater que d'après les essais à la bombe, la vitesse de combustion sous la pression atmosphérique devrait être, pour cette poudre, de 3 mm./sec. et que c'est bien cette vitesse qui a été observée vers 130°.

En résumé, les vitesses de combustion sous la pression ordinaire calculées, pour différentes poudres colloïdales, à partir de la formule $V = a + bP$ (déduite des tirs à la bombe) sont

en accord satisfaisant avec les vitesses de combustion mesurées en atmosphère inerte et à une température voisine de 130°. Il est donc probable que l'effet de pseudo-rayonnement est dû à ce que la combustion de la poudre sous pression est la résultante de deux modes de combustion :

- combustion sous l'effet des chocs moléculaires ;
 - combustion par conductibilité.
-

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans le présent travail, nous nous sommes proposés d'étudier la propagation des réactions dans les substances explosives, en particulier dans le vide de la trompe à mercure (1/1.000 à 1/10.000 de millimètre). On sait que les explosifs peuvent être classés en deux groupes : les explosifs d'amorçage qui, par inflammation à l'air ou sous des pressions peu supérieures à la pression atmosphérique, détonent avec effets brisants, et les explosifs ordinaires qui par inflammation brûlent à l'air libre sans détoner. Les caractéristiques classiques ne permettent pas de comprendre la différence qui existe entre les deux catégories d'explosifs. La théorie formulée par MURAOVR implique cette conséquence que dans le vide la décomposition ne doit pas se propager dans les explosifs de la seconde catégorie (non détonants), la propagation étant au contraire possible pour les explosifs d'amorçage. C'est cette conclusion que nous avons voulu soumettre au contrôle de l'expérience. Nous avons étudié les substances explosives suivantes :

Matière explosive	Poids	Etat physique	Observations.	
			Effets mécaniques dans le vide	
1 ^o Azoture de plomb	0 gr. 005	fins cristaux	détonation avec effet brisant.	
2 ^o Fulminate de mercure	0 gr. 030	1 ^o état pulvérulent	1 ^o pas de propagation.	
		2 ^o comprimé	2 ^o propagation.	
3 ^o Fulminate d'argent	0 gr. 08	fins cristaux	détonation avec effet mécanique.	
4 ^o Trinitrorésorcinate de plomb	0 gr. 06	cristaux très fins	détonation avec effet mécanique.	
5 ^o Perchlorate de diazo-m-nitratiline ...	0 gr. 08	cristaux fins	détonation avec effet	
6 ^o Picrate basique de plomb	0 gr. 10	aggloméré	détonation avec effet.	
7 ^o Hexaméthylène peroxyde diamine....	0 gr. 12	poudre fine	pas de propagation.	
	0 gr. 4	en comprimé 2.000 kgr.	détonation avec effet.	
8 ^o Tricyclo-acéto-peroxyde	0 gr. 12	poudre fine	pas de propagation.	
	0 gr. 4	en comprimé 2.000 kgr.	propagation sans effet.	
9 ^o Iodure d'azote	0 gr. 3	poudre fine	détonation avec effet mécanique.	
10 ^o Acétylure d'argent	0 gr. 1	poudre fine	détonation avec effet.	
11 ^o Hexagène	0 gr. 3	comprimé 2.000 kgr.	pas de propagation.	
12 ^o Azoture de sodium	0 gr. 3	comprimé 2.000 kgr.	décomposition partielle.	
13 ^o Coton poudre	0 gr. 3	comprimé 2.000 kgr.	décomposition incomplète.	

La transmission de la décomposition explosive amorcée par fil rougi a été observée dans le vide pour tous les explosifs d'amorçage (explosif primaire). Seul parmi les explosifs d'amorçage le peroxyde de tricycloacétone a fait exception, la non transmission ayant certainement ici pour cause l'extrême volatilité de cet explosif qui s'oppose à toute surchauffe brusque au contact du fil rougi.

Pour tous les explosifs secondaires, le vide s'oppose à toute transmission de la réaction amorcée en un point.

Dans la deuxième partie nous avons étudié la décomposition dans le vide de l'acétylure qui occupe une place à part parmi les substances explosives par le fait que sa décomposition a lieu sans dégagement gazeux. Nous avons montré qu'on obtient une droite $1/T$ en fonction du logarithme du temps nécessaire pour provoquer l'explosion. Nous avons constaté que la température de déflagration de cet explosif oscille autour d'une valeur moyenne et que les retards à l'explosion sont d'autant plus grands que la température est plus basse.

Dans une troisième partie nous avons étudié la décomposition thermique du trinitrotoluène en tubes scellés. L'analyse des gaz montre que le taux en CO et H^2 augmente beaucoup au fur et à mesure qu'on s'approche de la température d'explosion. Les variations de l'équation de décomposition à différentes températures montrent qu'à partir des volumes gazeux dégagés il est impossible de calculer les chaleurs d'activation en utilisant comme on le fait d'ordinaire l'équation d'ARRHÉNIUS.

Enfin dans une quatrième partie nous avons étudié la combustion des poudres colloïdales en courant de gaz inerte. A la température ordinaire les poudres ne brûlent pas ; à partir de 70° la combustion a lieu, la vitesse étant d'autant plus grande que la température est plus élevée. Vers les températures de 150° - 160° il y a inflammation spontanée. Pour les poudres à 50 % de nitroglycérine et 50 % de nitrocellulose la courbe de vitesse monte sensiblement aux environs de la température d'inflammation spontanée. Les vitesses de combustion sous la pression atmosphérique calculées, pour différentes poudres colloïdales, à partir de la formule $V = a + bP$ (dédite des tirs à la bombe) sont en accord satisfaisant avec les vitesses de combustion mesurées en atmosphère inerte (au moins en ce qui concerne l'ordre de grandeur).

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] *Initialexplosivstoffe von Escales u. Stettbacher*, p. 273.
 - [2] *Zeitschrift f. techn. Physik*, 1923, p. 56.
 - [3] *C. R. de l'Académie des sciences*, t. 97, p. 1223 (nov. 1933).
 - [4] *C. R. de l'Académie des sciences*, t. CXCIV, p. 280, 1932.
 - [4a] *Bulletin de la Société chimique*, 4^e série, t. 51, p. 1152, 1932.
 - [4b] *Revue générale des sciences*, 31 octobre 1933, p. 567.
 - [5] *C. R. de l'Académie des sciences*, t. 197, p. 917, 1933.
 - [6] *Initialexplosivstoffe von Escales in. Stettbacher*, p. 179.
 - [7] *Army and Ordnance*, V., 1924, p. 463.
 - [8] Patry, Thèse 1933.
 - [9] *C. R. de l'Académie des sciences*, t. 197, p. 1117, 1933.
 - [10] *Analyse des gaz* (Service des poudres, 31 octobre 1929) n° 319.
 - [11] *Proc. Royal Soc. A.*, vol. 139, n° A. 839, p. 576, 1933.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Le calcul de la température de flammes

Vu et approuvé :

Paris, 18 février 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

